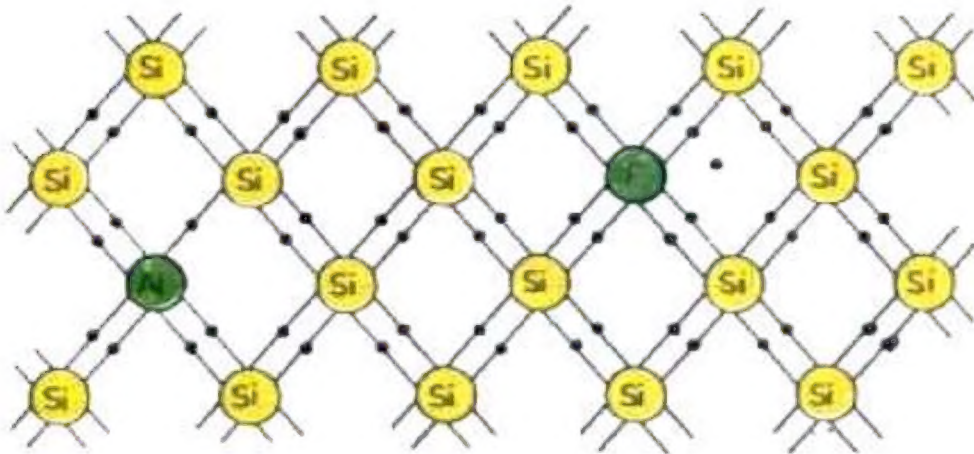


# كيمياء الحفز والسطوح



دكتور / محمد مجدى عبد الله واصل

أستاذ الكيمياء الفيزيائية  
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

٢٠٠٤



# منتدى سور الأزبكية

---

WWW.BOOKS4ALL.NET

***<https://twitter.com/SourAlAzbakya>***

***<https://www.facebook.com/books4all.net>***



الإيمان - العلم - العمل

# كيمياء الحفز والسطوح

دكتور/ محمد مجدى عبد الله واصل  
أستاذ الكيمياء الفيزيائية  
بكلية العلوم - جامعة الأزهر

٢٠٠٤



**كيمياء الحفز والسطوح**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ ﴿٣﴾ الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ ﴿٤﴾ عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ ﴿٥﴾ ﴾  
سورة العلق ( ٥ - ٣ )  
صدق الله العظيم

الكتاب : كيمياء الحفز والسطوح  
المؤلف : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل  
رقم الطبعة : الأولى  
تاريخ الإصدار : ١٤٢٥ هـ - ٢٠٠٤ م  
حقوق الطبع : محفوظة للمؤلف  
الناشر : دار النشر للجامعات  
رقم الإيداع : ٢٠٠٣/٢٠٧٨٤  
الترقيم الدولي : ISBN 977 - 316 - 120 - X  
الكود : ٢/٢٩٢

لا يجوز نسخ أو استعمال أى جزء من هذا  
الكتاب بأى شكل من الأشكال أو بأية وسيلة من  
الوسائل المعروفة منها حتى الآن أو ما يستجد  
مستقبلاً . سواء بالتصوير أو بالتسجيل على أى  
أشرطة أو أقراص أو حفظ المعلومات واسترجاعها  
دون إذن كتابى من المؤلف .

دار النشر للجامعات - مصر

ص . ب ١٣٠ محمد فريد ١١٥١٨ - القاهرة - تليفاكس : ٤٥٠٢٨١٢

لله

إلى روح أبي وأمي ...  
إلى زوجتي وأولادي وأحفادي ...  
إلى أبنائي وبناتي الطلاب ...  
إلى إخواني الباحثين والباحثات ...  
إلى كل طلاب العلم ...

المؤلف



## بسم الله الرحمن الرحيم

### مَقَدِّمَةٌ

أحمدك الله حمداً طاهراً مباركاً يليق بجلال وجهك وعظيم سلطانك وأصلى  
وأسلم على معلم البشرية سيدنا محمد وعلى آله وصحبه وبعد ..

فحرصاً مني على توفير المراجع اللازمة لدراسة فروع الكيمياء الفيزيائية فيسرني  
أن أقدم للمكتبة العربية هذا الجهد المتواضع وهو « كيمياء الحفز والسطوح » ولو  
نظرنا إلى هذا الفرع لوجدنا أن أية صناعة مهمة من الصناعات القائمة في عصرنا هذا  
لا تخلو من عمليات الحفز وعمليات الإمتزاز والإبتراز ، ومثال ذلك صناعات البترول  
والزيوت والصابون والألبان والأصباغ . كما تتدخل كيمياء الحفز والسطوح في  
معظم العمليات الحيوية التي تتم في جسم الإنسان . وتلعب العوامل الحفازة دوراً هاماً  
في دعم وتطور الاقتصاد الوطني في أي بلد ، كما تساهم العوامل الحفازة في قيام  
وتطور الصناعات المختلفة ، كما تساهم في التقدم التكنولوجي الذي نعيشه في عصرنا  
هذا .

ولقد حاولت جاهداً أن يكون عرض الموضوعات به كثير من العمق والشمول  
حتى تفي بمتطلبات طالب الجامعة وأيضاً تكون عوناً لطلاب الدراسات العليا  
والباحثين في مجال كيمياء الحفز والسطوح . وكذلك الباحثين في مجالات فيزياء  
الحالة الصلبة وفيزياء السطوح وأيضاً المهندس الكيميائي والمهتمين في قطاعات  
الصناعات المختلفة .

وأسأل الله العليّ القدير ، أن يوفقنا جميعاً دارسين وباحثين ..

والله ولي التوفيق ، ،

المؤلف

دكتور/ محمد مجدي عبد الله واصل



## المحتويات

### الصفحة

١١	أولا : كيمياء الحفز
١٣	- المقدمة .....
١٣	- عملية الحفز .....
١٣	- العوامل الحفازة .....
١٤	- بعض خصائص الحفازات .....
١٥	- أنواع العامل الحافز المحضر من تدي موز الأثرية .....
١٥	- العامل الحافز الفلزى ، والعامل الحافز المركب .....
١٧	الفصل الأول : التفاعلات الحفزية المتجانسة :
١٨	- التغير فى طاقة الوضع فى العمليات الحفزية .....
٢٠	- الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة .....
٢١	- التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين .....
	- التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات
٢٢	الكرومات .....
	- التحلل الحفزى المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات
٢٣	المولبيدات .....
٢٥	- الحفز الحامضى والقاعدى .....
٢٨	- الحفز الحامضى النوعى والقاعدى النوعى .....
٢٩	- الحفز الحامضى العام والقاعدى العام .....
٣٦	الفصل الثانى : التفاعلات الحفزية غير المتجانسة :
٣٦	- ألفة عامل الحفز غير المتجانس .....
٣٦	- استرجاع عامل الحفز .....
٣٧	- الطبيعة الخاصة لعامل الحفز فى تأثيره .....
٣٧	- ظاهرة تسمم العامل الحافز .....
٤٠	- عمليات التنشيط فى التفاعلات غير المتجانسة .....
٤٢	- نظريات الحفز .....

٤٢	- نظرية المراكز النشطة .....
٤٣	- المقارنة بين تأثير المسمم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز .....
٤٤	- نظرية تيلور للمراكز النشطة .....
٤٥	- نظرية تكوين مركب وسط .....
٤٧	- النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .....
٤٩	<b>الفصل الثالث ، تحضير العامل الحافز :</b>
٤٩	- تحضير العامل الحافز .....
٥١	- دراسة سطح وطبيعة العامل الحافز .....
٥٣	- العوامل الحفازة من الموصلات .....
٥٣	- العوامل الحفازة من العوازل .....
٥٤	- العوامل الحفازة من أشباه الموصلات .....
٥٦	- دور العيوب البلورية فى النشاط الحفزى .....
٦٣	- العامل الإلكترونى والنشاط الحفزى .....
٦٦	- تركيب سطح العامل الحافز والنشاط الحفزى .....
٧٢	- المرقيات والعوامل الحفزية .....
٧٥	- فعل العامل الحفزى .....
٧٧	- التسمم والإعاقة والإتساخ .....
٨٢	- عامل حفز الإتساخ .....
٨٣	- التلبد .....
٨٣	- ميكانيكية النشاط الحفزى .....
٨٩	( أ ) تفاعلات التفكك المشتملة على نوع واحد من الجزئيات ....
٨٩	( ب ) التفاعلات ثنائية الجزئية .....
٩٠	( جـ ) حساب العامل غير الأسى فى معادلة السرعة .....
٩٠	- تطور العوامل الحفازة .....
٩٠	- حركيات تفاعل السطح .....
٩٠	١ - تفاعل أحادى الجزئية .....
٩٢	٢ - تفاعل ثنائى الجزئية .....
٩٣	٣ - العوامل الحركية وتركيب العامل الحافز .....

- ٩٥ - تفاعلات تشتمل على الإمتزاز والنشاط الحفزي .....
- أولاً : تفاعلات التبادل الحفزي للهيدروكربونات المشبعة مع  
٩٥ الديوتيريوم .....
- ١٠١ ثانياً : الهدرجة الحفزية للأوليفيات .....
- ١٠٦ ثالثاً : الهدرجة الحفزية للأستيلين والمركبات الأستيلينية ....
- ١٠٧ رابعاً : الهدرجة الحفزية للمركبات الأروماتية .....
- ١٠٩ خامساً : الهدرجة الحفزية للمجاميع غير المشبعة .....
- ١١٠ سادساً : التفاعلات الحفزية لفيشر - ترويش .....
- ١١١ سابعاً : التفكك الحفزي لحامض الفورميك .....
- ١١٢ ثامناً : التفاعلات الحفزية التي تحدث بميكانيكية أيون الكاربونيوم .
- ١١٥ **ثانياً : كيمياء السطوح**
- ١١٧ **الفصل الرابع : الإمتزاز :**
- ١١٧ - أنواع الإمتزاز .....
- ١١٦ - الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي .....
- ١٢٠ - الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي .....
- ١٢١ - الإمتصاص .....
- ١٢٢ - أنواع الإمتصاص .....
- ١٢٢ - الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز .....
- ١٢٣ - طاقات الإمتزاز .....
- ١٢٤ - حركية الإمتزاز والإمتصاص .....
- ١٢٨ - قياسات الإمتزاز والإمتزاز والإمتصاص .....
- ١٣٠ - أنواع السطوح المستعملة في تجارب الإمتزاز .....
- ١٣٣ - الإمتزاز وعلاقته بالاندماج .....
- ١٣٦ **الفصل الخامس : الإمتزاز في المحلول :**
- ١٣٦ - التوتر السطحي .....
- ١٣٩ - الخاصية الشعرية .....

١٤٢	..... - تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي
١٤٣	..... - تركيب وطبيعة أغشية السطح
١٤٤	..... - ضغط الغشاء والقوانين الغازية
١٤٩	<b>الفصل السادس : دراسة الإمتزاز :</b>
١٤٩	..... - ايزوثيرمات الإمتزاز
١٥٦	..... - حرارة الإمتزاز
١٦١	..... - أسئلة متنوعة
١٦٥	..... - المراجع
١٦٩	..... - المصطلحات العلمية

أولاً : كيمياء الحفز





## بسم الله الرحمن الرحيم

### كيمياء الحفز

#### مقدمة :

تختص كيمياء الحفز بدراسة التفاعلات الحفزية ، والعوامل الحفازة وتحضيرها وخواصها . وأيضاً الحركية الكيميائية للتفاعلات الحفزية ، سواء في الحالة المتجانسة أو غير المتجانسة . وكذلك التطبيق العملي في معظم الصناعات الكيميائية .

#### عملية الحفز : Catalysis

هي العملية التي يحدث فيها تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تحت تأثير إضافة بعض المواد ( الحفازات ) وإما أن تكون هذه العملية متجانسة أى أن المتفاعلات والمواد الحفازة من صنف واحد ، أو تكون غير متجانسة بمعنى أن يختلف صنف الحفازات عن المتفاعلات .

#### العوامل الحفازة ( الحفازات ) : Catalysts

هي المواد التي تضاف إلى التفاعل الكيميائي فتغير من سرعته . فإذا زادت سرعة التفاعل الكيميائي ، سمى العامل الحفاز موجب أى أن هناك عوامل حفازة موجبة ، ولكن إذا قلت سرعة التفاعل الكيميائي سميت بالعوامل الحفازة السالبة .

ولقد وجد أن التغير في سرعة التفاعل الكيميائي يتناسب تناسباً طردياً مع تركيز العامل الحافز وذلك في التفاعلات الحفزية المتجانسة .

كذلك وجد أن العامل الحافز يشارك في التفاعل ذاته ، حيث تكون هذه المشاركة عن طريق تكوين المركب الوسط النشط الذي يظهر في بداية التفاعل ، ثم بعد ذلك في نهاية التفاعل يعود العامل الحافز دون أن يتغير كيميائياً ، ولكن أحياناً نجد أن العامل الحافز الصلب قد يتغير من بللورات خشنة إلى بللورات ناعمة في نهاية التفاعل . كما يحدث في بللورات ثاني أكسيد المنجنيز  $MnO_2$  عند استخدامها في تحليل كلورات البوتاسيوم . فنجد أن هذه البللورات تتحول في نهاية التفاعل إلى بودرة ناعمة . وهذا تغير فيزيائي في الشكل فقط .

### بعض الخصائص العامة للحفازات :

١ - لابد أن تكون كمية العامل الحافز المطلوبة لإحداث تغير في سرعة التفاعل الكيميائي تكون دائماً صغيرة . حيث أظهرت النتائج العملية أن ١٠-١٣ جرام مكافئ من كبريتات النحاس  $\text{Cu SO}_4$  تكفى لإحداث تغير في سرعة تفاعل أكسدة كبريتات الصوديوم بواسطة الأكسجين في وسط مائي .

٢ - كذلك وجد أن عامل الحفز لا يمكن أن يزيح نقطة الإتزان في التفاعلات العكسية ، لأن عامل الحفز يؤثر بنفس الطريقة والكمية على التفاعل الطردى والعكسى . ومثال ذلك نجد ١٩٪ من يوديد الهيدروجين تتحلل عند ٣٥٠ م° . وفي الجدول التالى رقم ( ١ ) نجد أن الإتزان فى تحول البارالدهيد إلى الدهيد يعتبر ثابتاً على الرغم من الأخذ فى الاعتبار طبيعة العامل الحافز وكميته .

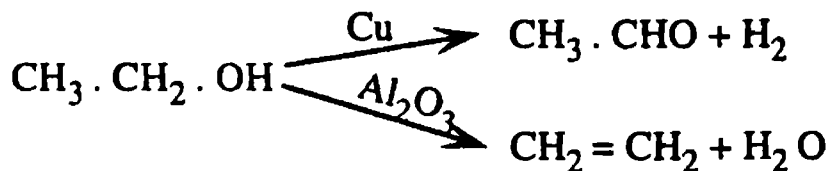
#### جدول رقم (١)

تأثير اختيار عامل الحفز عند ٦٠,٥ م°

فى التفاعل العكسى لتحول البارالدهيد إلى الدهيد

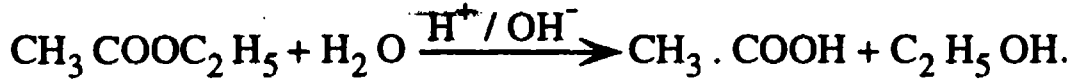
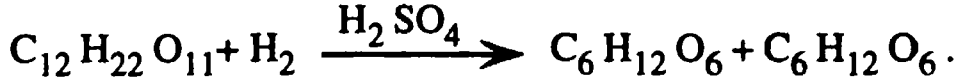
الزيادة فى الجسم عند القرب من الإتزان	كمية عامل الحفز المستخدمة	عامل الحفز
٨,١٩	٠,٠٦٨	ثانى أو كيد الكبريت $\text{SO}_2$
٨,١٣	٢,٧	كبريتات الزنك $\text{Zn SO}_4$
٨,١٥	٠,١٣	حمض الهيدروكلوريك $\text{HCl}$
٨,٢٧	٠,٥٢	حمض الأكساليك $(\text{COOH})_2$
٨,١٠	٠,٥٤	حمض الفوسفوريك $\text{H}_3 \text{PO}_4$

٣ - أيضاً وجد أن كل عامل حفز متخصص : حيث يغير سرعة تفاعل واحد أو مجموعة تفاعلات محددة فمثلاً يتحلل الكحول الإيثيل إلى ماء وإيثيلين فى وجود أكسيد الألومنيوم كعامل حافز ، بينما يتحلل الكحول الإيثيل إلى الهيدروجين والأسيتالدهيد فى وجود النحاس كعامل حفز كما يلى

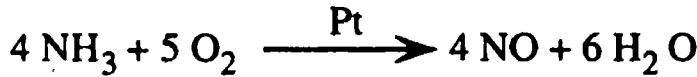


وتقسم التفاعلات الحفزية إلى نوعين : وهما تفاعلات حفزية متجانسة ،  
وتفاعلات حفزية غير متجانسة . وهناك بعض الأمثلة :

( أ ) التفاعلات الحفزية المتجانسة : Homogeneous Catalytic Reactions



( ب ) التفاعلات الحفزية الغير متجانسة : Homogeneous Catalytic Reactions



تحضير العامل الحافز : Preparation of Catalyst

يمتاز العامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في العمل بمساحة سطح صغيرة ،  
وبفاعلية قليلة قياساً بالعامل الحافز المحضر بهدف استخدامه في الصناعة . حيث يمتاز  
الأخير بمساحة سطح كبيرة وفاعلية أيضاً عالية . ويمكن تقسيم العوامل الحفازة من  
ناحية التحضير إلى نوعين :

**العامل الحافز الفلزي ، والعامل الحافز المركب : فالعامل الحافز الفلزي**

هو الذي يحضر على هيئة مختلفة مثل الغشاء أو السلك أو الشريط وأحياناً يكون  
على هيئة محلول غروي أو معلق . بينما العامل الحافز المركب يحتوى على مركب  
واحد أو عدة مركبات . وتختلف نسبة أحد المركبين إلى الآخر ، فأحياناً يوجد  
أحدهما بنسبة ضئيلة جداً ، وهذه النسبة البسيطة تعمل على زيادة وتحسين خواص  
العامل الحافز . وهذه المادة المضافة إلى عامل الحفز بنسبة ضئيلة جداً تسمى بالمنشط  
Promoter . وأحياناً تكون نسبة أحد المركبين في العامل الحافز كبيرة ، وذلك بهدف  
إلغاء بعض الخواص غير المطلوبة ، والعمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل  
الحافز . وعند ذلك يسمى بالسند أو الحامل Support, Carrier .

وهناك بعض العمليات الضرورية لتحضير العامل الحافز وهى : أنه لابد من اختيار المادة الأولية المستعملة فى تحضير العامل الحافز ، ولابد من تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها ، كما يجب تحويل المادة الأولية النقية عن طريق التفاعلات الكيميائية إلى العامل الحافز المطلوب . وأيضاً يجب تجهيز العامل الحافز على شكل حبيبات أو مسحوق أو ترسيب على حامل ، ويجب تنشيط العامل الحافز المحمل بواسطة تعريضه لغاز أو بخار من مادة معينة . ويمكن من خلال عمليات الأكسدة والاختزال تغيير بعض خواص العامل الحافز . ومثال ذلك تحضير غشاء من النحاس بفاعلية عالية من نر النحاس باختزال الراسب الذى يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس .

ولقد وجد أن ظروف تجفيف الراسب المتكون ومن ثم طحنه إلى رقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائى للمادة الناتجة ، وتستعمل أملاح الفورمات والأكسالات والأسيتات للحصول على الأكاسيد الفلزية أو على الفلزات نفسها ، وذلك عن طريق تسخين هذه المواد حتى تتفكك وتتطاير منها الأجزاء العضوية وتبقى الأكاسيد أو الفلزات .

## التفاعلات الحفزية المتجانسة Homogeneous Catalytic Reactions

هناك أمثلة كثيرة للتفاعلات الحفزية المتجانسة مثل :

- ١ - تفاعلات الأسترة والتصبين للأسترات بواسطة الأحماض .
- ٢ - تفاعلات تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة الأيونات فى المحلول .
- ٣ - تفاعلات تحول السكريات .
- ٤ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات السائلة بواسطة حمض الكبريتيك .
- ٥ - تفاعلات البلمرة للأوليفينات البخارية بواسطة فلوريد الهيدروجين .
- ٦ - تفاعلات الألكلة للبارافينات أو البنزين مع الأوليفينات فى وجود ثالث كلوريد البورون أو فلوريد الهيدروجين .
- ٧ - تفاعلات تحضير البروتين والميتابلازم بواسطة الإنزيمات .

ولقد تبين أن غالبية هذه التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم عن طريق تكوين مركب وسط نشط ، ويكون نتيجة اتحاد أحد المواد المتفاعلة مع العامل الحافز . ومثال ذلك : أكسدة حمض الأرثوفوسفوريك مع فوق كبريتات البوتاسيوم بواسطة يوديد الهيدروجين :



وبتتبع خطوات سير هذا التفاعل وجد أنه فى البداية يكون عديم اللون ثم بعد فترة يتكون لون بنى يعزى إلى تكوين اليود . وفى نهاية التفاعل يعود إلى عديم اللون . وهذا يدل على أن التفاعل يتم على خطوتين : الأولى ويتكون منها المركب الوسط وهو اليود كما يلى :

**الخطوة الأولى : تكوين المركب الوسط النشط :**



المركب الوسط النشط ( بنى اللون )

**الخطوة الثانية :** وهى إعادة تنشيط عامل الحفز يوديد الهيدروجين وتحول

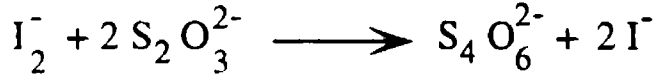
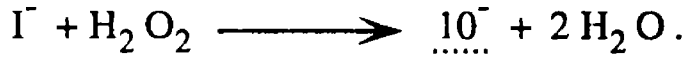
حمض الأرثوفوسفوريك إلى حمض الفوسفوريك كما يلى :



وهناك مثال آخر على ذلك : وهو أكسدة أيون الثيوكبريتات بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين في وجود وسط حامضي أى أن :

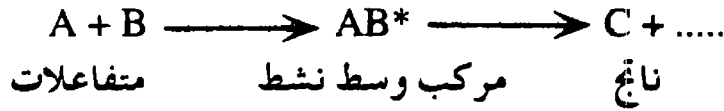


وعامل الحفز هنا هو أيون اليود ( $\text{I}^-$ ) . حيث وجد أن هذا التفاعل يتم على ثلاث خطوات ينتج بها مركبين وسطين نشطين هما  $\text{I}_2$  ,  $10^-$  كما يلي :



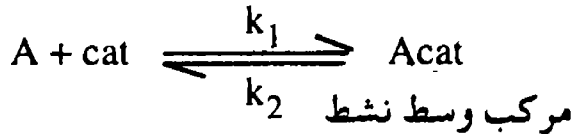
### التغير في طاقة الوضع في العمليات الحفزية :

لنفرض أن لدينا تفاعل ثنائي الجزيئية يتم بدون عامل حفز ، وبمقارنته بتفاعل مثله يتم في وجود عامل حفز لمعرفة مدى التغير في طاقة الوضع لكل منهما . نجد في حالة عدم وجود عامل حفز يكون التفاعل كما يلي :

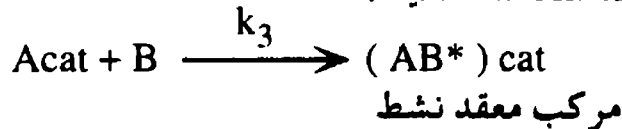


ولكن في وجود عامل حفز نجد أن التفاعل يتم على ثلاث خطوات هي :

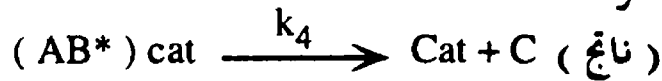
١ - تكوين المركب الوسط النشط Acat نتيجة لتفاعل عكسي بين عامل الحفز وأحد المواد المتفاعلة :



٢ - تكوين المركب المعقد النشط Cat ( $\text{AB}^+$ ) نتيجة لتفاعل المركب الوسط النشط الناتج من الخطوة الأولى مع المادة المتفاعلة الثانية :



٣ - تكوين الناتج وإعادة عامل الحفز

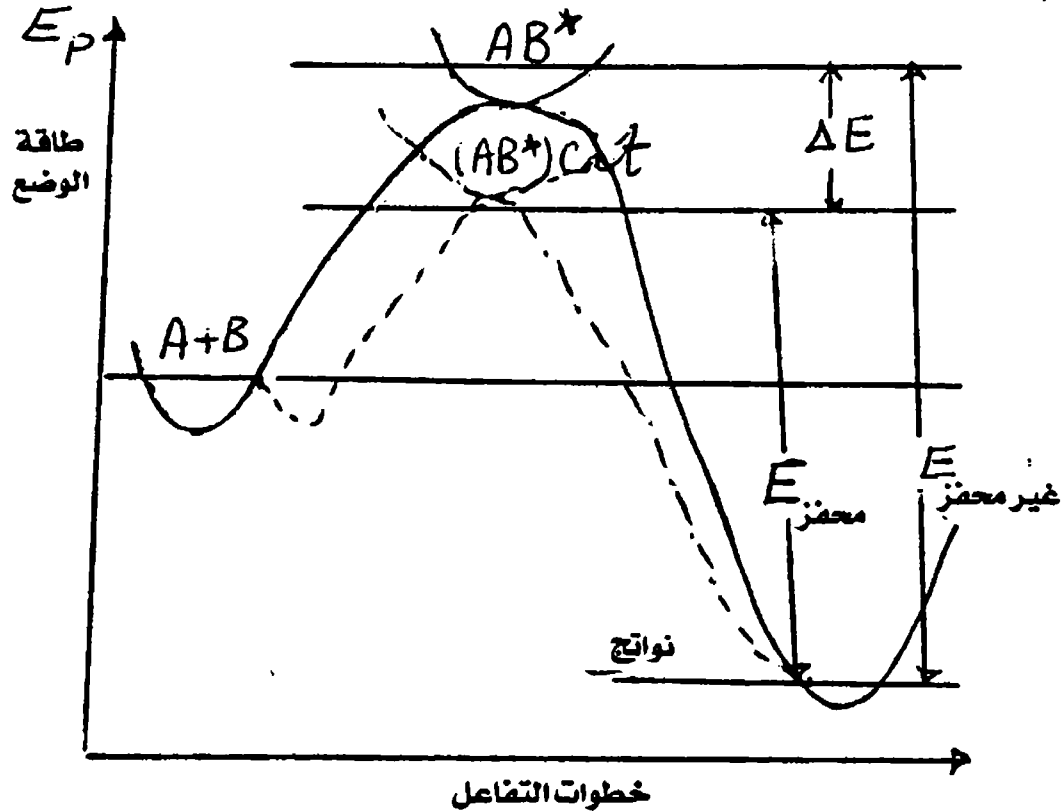


وشكل التغير في طاقة الوضع معروف بالنسبة للعمليات الغير حفزية .

إما العمليات الحفزية ، فنلاحظ أن المركب الوسط ينتج أولاً ، كنتيجة لأن طاقة الوضع للنظام تختلف عن الحالة الأولية بمقدار حرارة تكوين مادة المركب الوسط  $Acat$  . وبعد ذلك ينتج المركب المعقد النشط  $Cat (AB^*)$  الذي تكون طاقته مقابلة لأعلى وضع في منحني الطاقة . وبعد ذلك يتحلل المركب المعقد النشط  $Cat (AB^*)$  إلى الحالة النهائية على إعتبار أن طاقته مطابقة للعمليات الغير حفزية . ولو أن شكل الانتقال من المركب المعقد النشط في غياب عامل الحفز إلى ظهور المركب المعقد النشط في منهجية العمليات الحفزية يكون طارد للحرارة . أى أن :



وعندما تكون  $\Delta H$  أقل من الصفر فإن طاقة التنشيط للعمليات الحفزية تكون أقل بمقدار  $\Delta E$  عن طاقة التنشيط للعمليات التي تتم بدون عامل حفز كما في الشكل التالي :

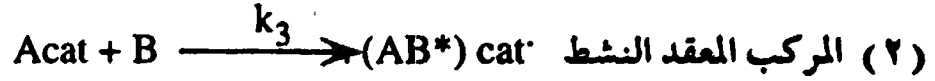


ونجد اختلاف طاقة التنشيط باستخدام عامل حفز نشط عن العمليات التي تتم بدون عامل حفز بمقدار ٤٠ كيلو جول / مول أو أكثر . وبالتالي فإن سرعة التفاعلات الحفزية تكون أكبر من التي تتم بدون عامل حفز بمقدار  $2,5 \times 10^4$  مرة عند درجة حرارة ٣٠٠ درجة مطلقة .

## الكيمياء الحركية للتفاعلات الحفزية المتجانسة

### Kinetics of homogenous catalytic reactions

تبين مما سبق أن التفاعلات الحفزية المتجانسة تتم على ثلاث خطوات هي :



- أوضحت نظرية المعقد النشط أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتحدد بسرعة تحليل هذا المركب المعقد النشط إلى نواتج . أي أن أبطأ خطوة في هذا التفاعل هي رقم ( ٣ ) وبناءً على ذلك فإن معادلة سرعة التفاعل تكون :

$$(4) \quad \frac{d [c]}{d t} = k_4 [ (\text{AB}^*) \text{ Cat} ] \quad \text{.....}$$

وفي هذه المعادلة السابقة لابد من الحصول على تركيز المركب المعقد النشط وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة . نجد أن سرعة تكوين المركب المعقد النشط هي :

$$(5) \quad \frac{d (\text{AB}^*) \text{ cat}}{d t} = k_3 [\text{Acat}] [\text{B}] - k_4 [ (\text{AB}^*) \text{ cat} ] = \text{صفر} \quad \text{.....}$$

$$(6) \quad \therefore [ (\text{AB}^*) \text{ cat} ] = \frac{k_3}{k_4} [ \text{Acat} ] [ \text{B} ] \quad \text{.....}$$

وبالنظر إلى المعادلة رقم ( ٦ ) يتضح أنه لابد من معرفة تركيز المركب الوسط (Acat) وذلك بتطبيق مبدأ الحالة المستقرة نجد أن سرعة تكوين المركب الوسط النشط هي :

$$(7) \quad \frac{d (\text{Acat})}{d t} = k_1 [ \text{A} ] [ \text{cat} ] - k_2 [ \text{Acat} ] - k_3 [ \text{Acat} ] [ \text{B} ] = 0 \quad \text{...}$$

وبذلك يكون :

$$(8) \quad [ \text{Acat} ] = \frac{k_1 [ \text{A} ] [ \text{cat} ]}{k_2 + K_3 [ \text{B} ]} \quad \text{.....}$$

وبالتعويض بمعدالة ( ٨ ) في معادلة ( ٦ ) حتى نحصل على تركيز المركب المعقد النشط . وبذلك يمكن التعويض بعد ذلك في المعادلة الرئيسية التي تعبر عن سرعة التفاعل بأكمله وهي معادلة رقم ( ٤ ) فنحصل على :

$$(9) \quad \frac{d c}{d t} = \frac{k_1 + k_3 [ \text{A} ] [ \text{B} ]}{k_2 + k_3 [ \text{B} ]} [ \text{cat} ] \quad \text{.....}$$

ويتضح من هذه المعادلة أن سرعة التفاعل الحفزي المتجانس تتناسب مع تركيز عامل الحفز وهذا يتفق تماماً مع النتائج العملية .



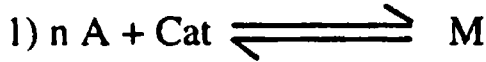
## التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين $H_2O_2$

التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في محلول مائي يكون باستخدام عامل حفز مثل أيونات :  $MoO_4^{2-}$  ،  $WO_4^{2-}$  ،  $Cr_2O_7^{2-}$  ،  $Fe^{3+}$  ،  $Fe^{2+}$  .

وفي عام ١٩٢٦ قام العالم شبتلسكى باستخدام هذا التفاعل وهو التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين كمثال لشرح نظرية تكوين المركب الوسط النشط في التفاعلات الحفزية المتجانسة . وقام هذا العام بوضع خطوات هذه النظرية كما يلي :

- ١ - أن عامل الحفز يكون مركب وسط نشطاً غير مستقر مع أحد المواد المتفاعلة .
- ٢ - تفاعل تكوين هذا المركب الوسط النشط يكون نسبياً تفاعل عكسي سريع .
- ٣ - هذا المركب الوسط الغير مستقر يتحلل نسبياً وببطء إلى النواتج وعامل الحفز .
- ٤ - السرعة الكلية لهذه العملية تتناسب مع تركيز المركب الوسط .

ولتوضيح هذه النظرية نفرض أن تكوين المركب الوسط يمثل بالمعادلة الآتية :



حيث  $A$  = جزئ من المواد المتفاعلة .  $n$  = عدد الجزيئات المتفاعلة .

$Cat$  = جزئ عامل الحفز .  $M$  = جزئ المركب الوسط المتكون .

وحيث أن التفاعل الأول تفاعل عكسي . فإن ثابت الإتزان يكون :

$$K = \frac{[M]}{[A]^n [Cat]}$$

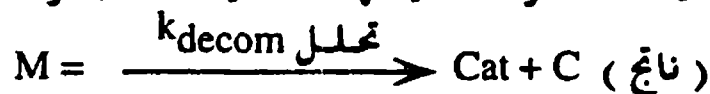
حيث  $[cat]_0 - [M] = [cat]$  حيث  $[cat]_0$  هو التركيز المبدئي للحافز .

$$\therefore K = \frac{[M]}{[A]^n ([Cat]_0 - [M])}$$

ومن ذلك يمكن الحصول على تركيز المركب الوسط المتكون أى :

$$[M] = \frac{K [A]^n [Cat]}{1 + K [A]^n}$$

وحيث أن السرعة الكلية لهذه العملية تتحدد بسرعة تحليل المركب الوسط .



$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}}^{\text{تحلل}} [M] \quad \text{إذن نحصل على :}$$

$$= \frac{k_{\text{decom}}^{\text{تحلل}} k [A]^n [\text{Cat}]}{1 + k [A]^n}$$

من هذا يتضح :

أولاً : أن سرعة هذا التفاعل تتناسب طردياً مع تركيز عامل الحفز .

ثانياً : أن رتبة هذه العملية تكون بين الصفر و n ويلاحظ أنه عندما يكون  $K [A]^n$  أكبر من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية تكوين المركب الوسط ونجد أيضاً أن رتبة هذه العملية تساوى صفر كما يلي :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [\text{Cat}]$$

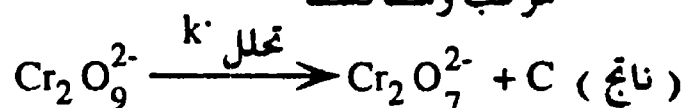
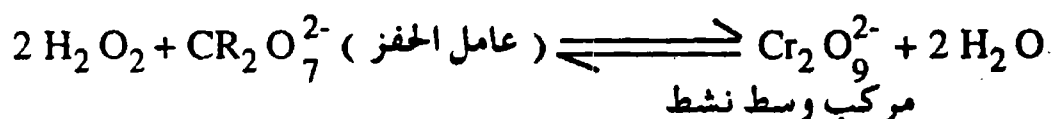
ولكن عندما يكون  $K [A]^n$  أقل من الواحد . فإن الإتزان يزاح ناحية المواد المتفاعلة وتكون رتبة هذه العملية تساوى n كما يلي :

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_{\text{decom}} [A]^n [\text{Cat}]$$

وفيما يلي دراسة بعض حالات التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين .

أولاً - التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات :

عند دراسة التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الكرومات  $\text{Cr}_2 \text{O}_7^{2-}$  وذلك بتغير درجة الحرارة للعملية من صفر إلى ٥٦ م° ولقد تبين أنه بتغير درجة الحرارة في المدى السابق ، فإن رتبة التفاعل تتغير من صفر إلى ٠.٢ ، وأن تكون المركب الوسط يكون طارد للحرارة من الرتبة الثانية أى أن التفاعل يتم هكذا :

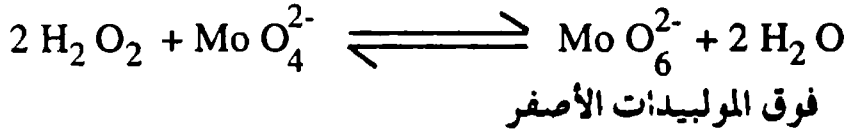


ولقد وجد أن حرارة هذا التفاعل  $\Delta H$  تساوى  $- ١١,٤$  كيلو جول / مول .  
وطبقاً لنظرية المركب الوسط ، فإن سرعة التفاعل تتحدد بسرعة تحليل المركب  
الوسط النشط  $Cr_2 O_9^{2-}$  أى أن المعادلة الحركية تكون كما يلي :

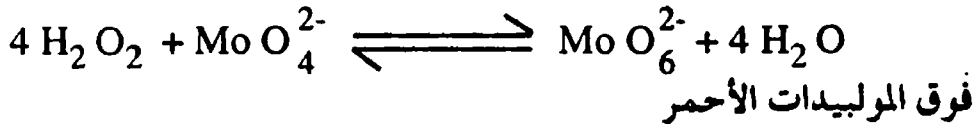
$$\frac{-d [H_2 O_2]}{dt} = k_{decom} [Cr_2 O_9^{2-}]$$

$$= \frac{k_{decom} k [Cr_2 O_7^{2-}][H_2 O_2]^2}{1 + k [H_2 O_2]^2}$$

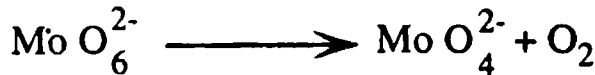
ثانياً. التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيونات الموليبيدات ،  
من أهم تطبيقات نظرية المركب الوسط هي التي قام بها العالم « كوبوزيف »  
حيث قام بعملية التحلل الحفزي المتجانس لفوق أكسيد الهيدروجين في وجود أيونات  
الموليبيدات . ولقد نجح في فصل مركبين وسطين : الأول ولونه أصفر وهو فوق  
الموليبيدات  $Mo O_6^{2-}$  والذي يتكون كما يلي :



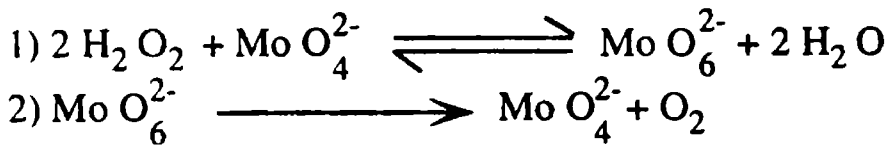
والمركب الوسط الثانى ولونه أحمر والذي يتكون كما يلي :



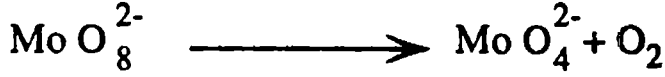
ويلاحظ أن فوق الموليبيدات الأحمر يتكون عندما يزداد تركيز فوق أكسيد  
الهيدروجين وكلا المركبين غير مستقرين حركياً . فسرعة تحليل فوق الموليبيدات  
الأصفر هي :



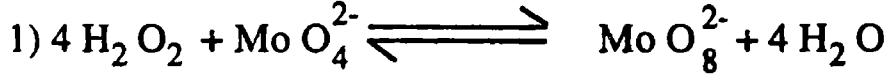
وعلى ذلك فالتفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



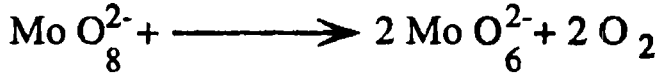
بينما تكون سرعة تحليل فوق الموليبيدات الأحمر كما يلي :



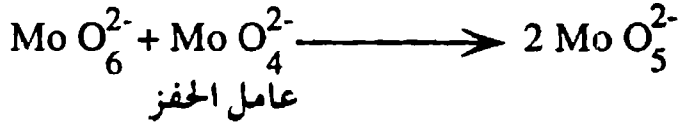
وتكون أكبر أربع مرات ونصف عن سرعة تحلل فوق المولبيدات الأحمر ، وعلى ذلك يكون التفاعل العام لهذا المركب الوسط هو :



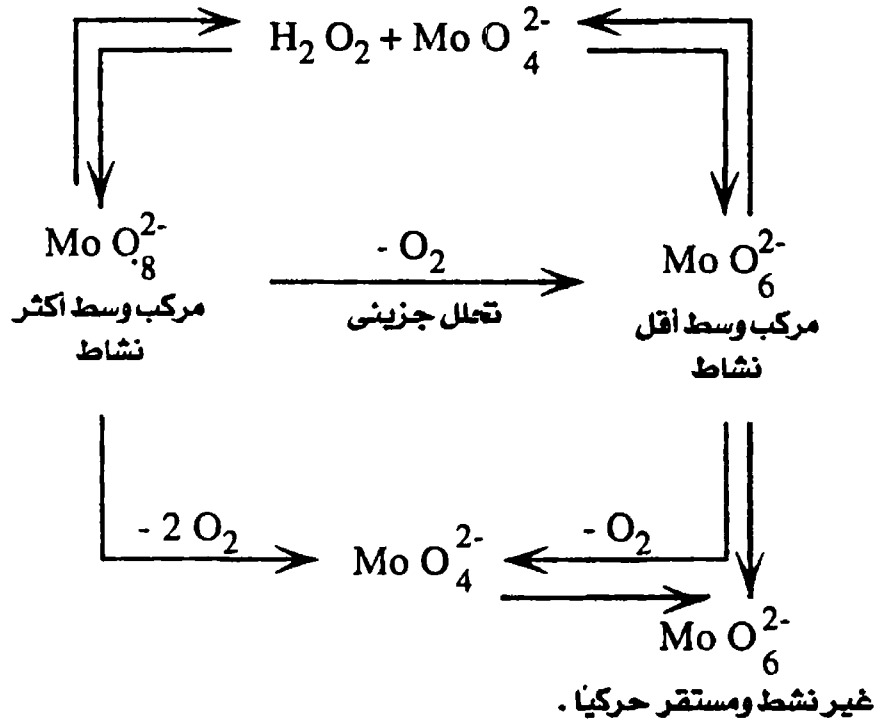
وفى تعرف آخر على هذه النظرية تبين أن فوق المولبيدات الأحمر يتحلل جزء منه جانبياً إلى فوق المولبيدات الأصفر كما يلى :



كما وجد أيضاً أن فوق المولبيدات الأصفر يتفاعل مع عامل الحفز ليعطى مركب وسط ثالث غير نشط ومستقر حركياً وهو  $\text{Mo O}_5^{2-}$  كما يلى :

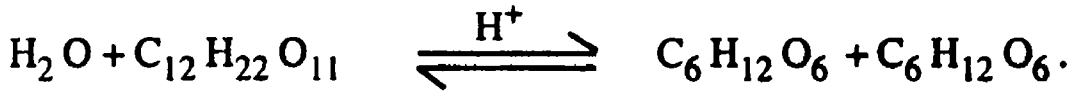
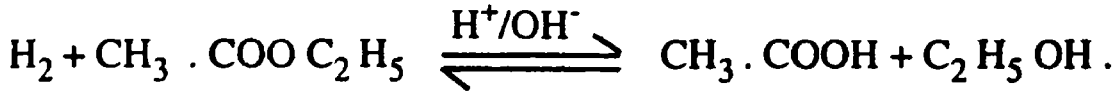
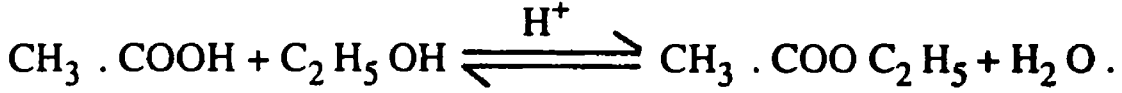


ويمكن وضع كل تفاعلات المركبات الوسيطة الناتجة من تحلل فوق أكسيد الهيدروجين بواسطة أيون المولبيدات  $\text{Mo O}_4^{2-}$  فى المخطط التالى :



### الحفز الحامضي والقاعدي Acid-Base Catal

كثير من التفاعلات في المحاليل يتم إتمامها بوجود أيونات الهيدروجين (حامضي) أو أيونات الهيدروكسيل (قاعدي) مثل استرة الأحماض والكحولات ، والتحلل المائي للإسترات وكذلك تحلل السكر :



وقبل الدخول في ميكانيكيات وحركيات التفاعلات الحفزية المتجانسة بواسطة الأحماض أو القواعد ، لابد من شرح مفصل لتعريفات الأحماض والقواعد .

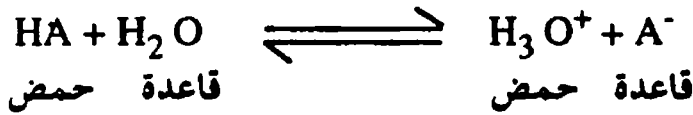
وطبقاً لتعريفات التي وضعها برونستد ولوري فإن :

**الحمض** : هو المادة التي تمنح البروتون .

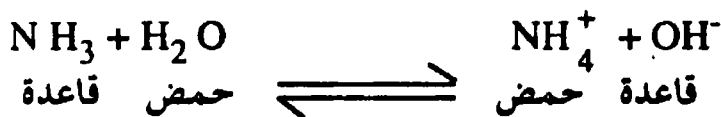
**القاعدة** : هي المادة التي تكتسب البروتون .



وهذا النوع من الحمضي والقاعدة كما في المعادلة السابقة يسمى متبادل .  
ومحلول الحمضي في الماء يحتوي على زوجين متبادلين من الحمضي والقاعدة كما يلي :



والمحاليل المائية للقواعد تحتوي على زوجين متبادلين من الأحماض والقواعد مثل :



يتضح مما سبق أن الماء يلعب دور كلاً من الحمض والقاعدة . والمواد التي تستطيع أن تعطي أو تأخذ البروتون تسمى متردة . وبالتالي فليست الجزيئات فقط وإنما الأيونات

أما نظرية لويس فقد استبعدت إمكانية عدم احتواء المادة على بروتون (هيدروجين) . مثل رابع كلوريد القصدير  $\text{Sn Cl}_4$  وثالث فلوريد البورن  $\text{BF}_3$  ، وثالث كلوريد الألومنيوم  $\text{Al Cl}_3$  ، وثاني كلوريد الزنك  $\text{Zn Cl}_2$  . هذه المواد تظهر طبيعة حمضية ولها صفات الحمض على الرغم من أنها لا تملك خواص الأحماض .

وطبقاً لنظرية لويس . فإن :

**الحمض :** هو المادة التي تستطيع استقبال زوج إلكترونات من جزئ آخر لتكمل بهما استقرار مدارها الأخير .

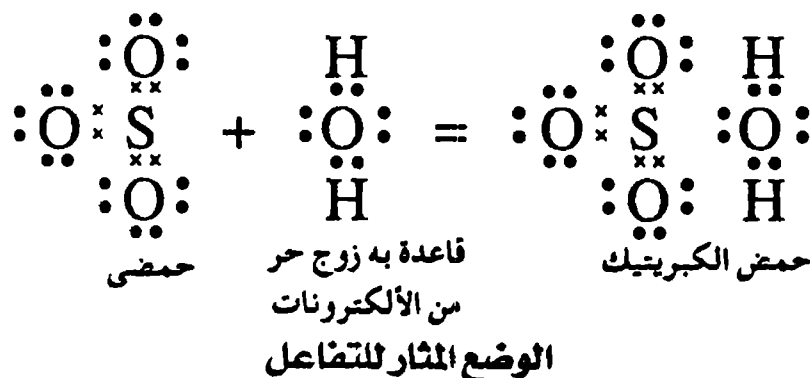
$$\text{Cl}_3\text{O}^+ + :\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}:\text{OH}$$

حمضي      قاعدة

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \cdot \\ \text{N} \cdot \\ \cdot \\ \times \\ \text{H} \end{array} \times \text{H} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \times \\ \cdot \\ \text{H}:\text{N} \times \text{H} \\ \cdot \\ \times \\ \text{H} \end{array} \right]$$

حمضي      قاعدة

ومثال آخر وهو تفاعل ثالث أكسيد الكبريت مع الماء . حيث نجد أن الماء هو القاعدة لأن به زوج حر من الألكترونات ، بينما ثالث أكسيد الكبريت هو الحمض لأنه يستخدم هذا الزوج من الإلكترونات الحر كما يلي :



وطبقاً لطبيعة العامل الحافز فهناك أنواع عديدة من الحوافز الحمضية والقاعدية يمكن تحديدها كما يلي :

**فالتفاعلات الحفزية الحمضية :** يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - **حفز حمضى نوعى :** عندما تنشط المادة الأولية أو تحفز بواسطة أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين ( $H^+$  ،  $H_3O^+$ ) .

٢ - **حفز حمضى عام :** عندما تحفز المادة الأولية بأى ناتج مانح للبروتونات ما عدا أيونات الهيدرونيوم أو الهيدروجين .

٣ - **حفز باحث عن الألكترولونات :** عندما تستخدم أحماض لويس كعوامل حفازة مثل  $BF_3$  ،  $SnCl_4$  إلخ ..

**والتفاعلات الحفزية القاعدية :** يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أنواع :

١ - **حفز قاعدى نوعى :** ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أيون  $OH^-$  .

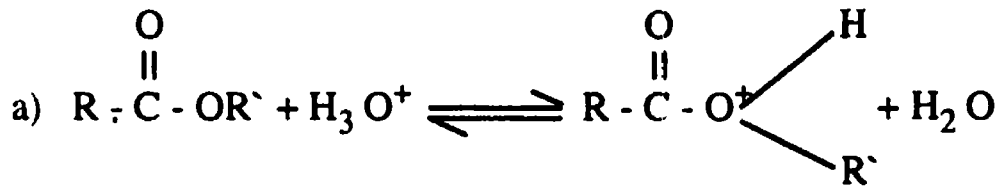
٢ - **حفز قاعدى عام :** ويتم حفز المادة الأولية بواسطة أى مستقبل للبروتونات ما عدا أيون الهيدروكسيل  $OH^-$  .

٣ - **حفز باحث عن النواة :** وذلك باستخدام قواعد لويس أى المواد التى تشارك بزواج من الإلكترونات مع ذرة أخرى .

## الحفز الحامضي والقاعدي النوعي (الحفز النوعي)

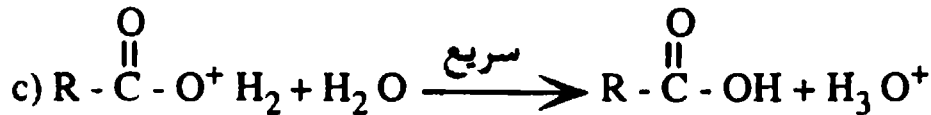
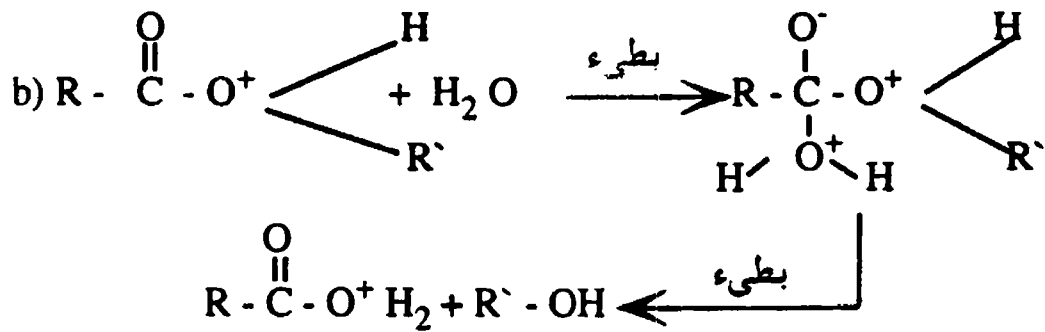
### ١ - الحفز الحامضي النوعي :

يعتبر التحلل المائي للإسترات مثلاً للحفز الحامضي النوعي . حيث نجد أن البروتون يشكل أيون الهيدرونيوم  $H_3O^+$  الذي ينتقل بسرعة فائقة إلى ذرة الأكسجين الموجودة في الكحول . ثم بعد ذلك نتيجة لمهاجمة الباحث عن النواة في مجموعة الكربونيل أى في ذرة الكربون بواسطة جزئ الماء . يتكون مركب وسط من النوع الأيوني الذي بدوره يتحلل مع تكوين الكحول وأيون حمضي يحمل الشحنة الموجبة (من نوع  $H_3O^+$ ) الذي يعطي بروتونه إلى جزئ الماء كما يلي :



R = تابعة للحمضي

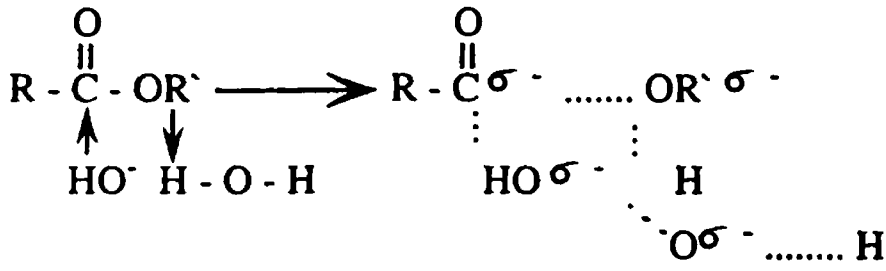
R' = تابعة للكحول



### ٢ - الحفز القاعدي النوعي :

ومثال ذلك التحلل المائي للإسترات في وسط مائي وليس حامضي كما سبق شرحه في الحفز الحامضي النوعي حيث أن الباحث عن النواة هنا سوف يهاجم أيون الهيدروكسيل في وجود مجموعة الكربونيل ، بينما يهاجم الباحث عن الإلكترونات وهو ذرة الأكسجين في مجموعة الكحول تهاجم جزئ الماء كما يلي :



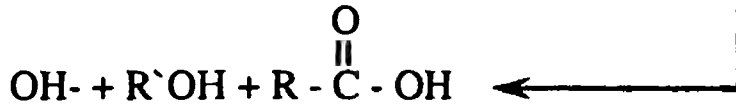


$\text{OH}^-$  = الباحث عن النواة

$\text{HOH}$  = الباحث عن الألكترونات

مركب وسط

( المركب المعقد النشط )



والمركب الوسط في هذا التفاعل يمكن إعتباره هو المركب المعقد النشط وتدل علامة دلتا  $\sigma$  إلى الشحنة الجزئية .

### الحفز الحامضي والقاعدي العام :

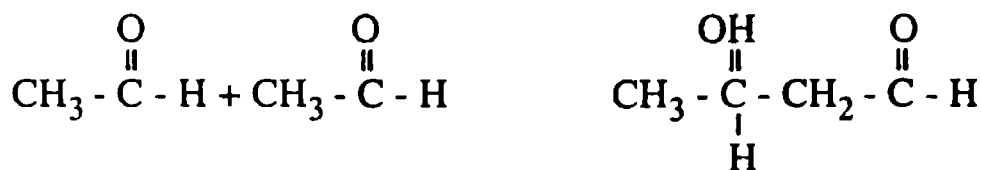
١ - الحفز الحامضي العام : يشبه الحفز النوعي حيث يرتبط به مع تقديم البروتون في الجزء المتفاعل من جزء المادة الأولية ومع الألكترون الذي يهاجم جزئ الماء . والاختلاف الوحيد عن ميكانيكية الحفز الحامضي النوعي يكون بدلاً من أن  $\text{H}_3\text{O}^+$  أى حمض برولسند ، يعطى بروتون . نجد في الحفز الحامضي العام تكوين الكاتيون  $\text{SH}^+$  ( حيث S ترمز إلى المادة الأولية ) تكون أبطأ خطوة بدلاً من تحليلها . ويمكن توضيح ميكانيكية الحفز الحامضي العام من تفاعل إضافة الماء أو نزع الماء للألدهيدات . وأيضاً التحلل المائي لبعض الإسترات .

٢ - الحفز القاعدي العام : يلاحظ أن الاختلاف بين الحفز القاعدي والحفز القاعدي النوعي يكون في الحدود التي تتم فيها الخطوات . فالحفز القاعدي النوعي يتميز بسرعة تكوين المركب الوسط وأيضاً ببطء تحليل هذا المركب الوسط ، بينما نجد الحفز القاعدي العام يتميز ببطء تكوين المركب الوسط النشط . وكمثال على الحفز القاعدي العام نرى تحليل النترو أميد في وسط مائي من أحماض كربوكسيلية كما يلي :

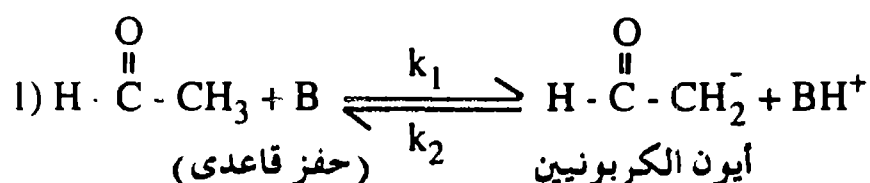


كذلك نرى تفاعل تكثيف الدول الذي يعتبر أحسن مثال للتفاعل الذي يعتمد على ظروف إجرائه سواء كان الحفز قاعدي نوعي أو حفز قاعدي عام . ففي وجود

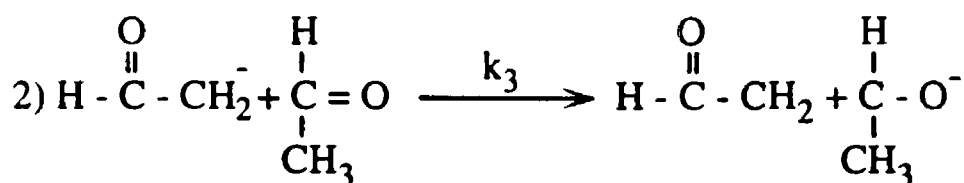
الحفز القاعدي نجد جزئيات من الأسيتالدهيد يحدث لهما تكثيف مع تكوين كحول أى :



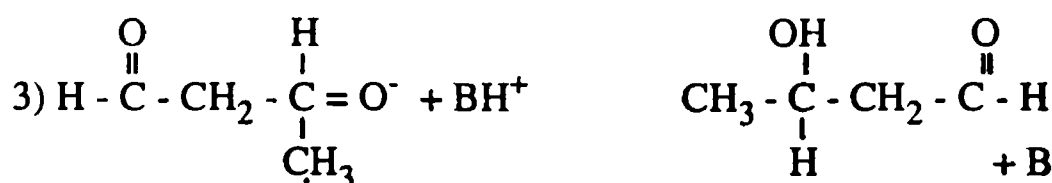
فالخطوة الأولى فى هذا التفاعل هى انتقال بروتون من جزئ أسيتالدهيد إلى جزئ الحافز القاعدي . ثم يبدأ تكوين أيون الكربونين أى :



ثم يتفاعل بعد ذلك أيون الكربونين مع جزئ الأسيتالدهيد الثانى :



ثم يقوم هذا الأيون الناتج بسرعة فائقة بخطف البروتون من  $\text{BH}^+$  ويتكون الناتج :



وسرعة تكوين الدول تحدد بأبطء خطوة وهى الثانية أى أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{OCHCH}_2^-]$$

ويمكن إيجاد تركيز أيون الكربونين  $[\text{OCHCH}_2^-]$  باستخدام مبدأ حالة

الدراسة كما يلى :

$$[\text{OCHCH}_2^-] = \frac{k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض عن قيمة أيون الكربونين فى معادلة السرعة غير أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] + k_2 [\text{BH}^+]}$$

وهناك حالتان هما :

( أ ) عندما يكون  $k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] \gg k_2 [\text{BH}^+]$  فإن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}] [\text{B}]$$

أى أن جميع العمليات الحفزية تكون طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدى العام .

( ب ) عندما يكون  $k_2 [\text{BH}^+] \gg k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]$  فإن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{BH}^+]}$$

ولإيجاد تركيز  $[\text{BH}^+]$  نرى أن تفاعل تأين الحافز القاعدى يكون كما يلي :



$$\therefore K = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}] [\text{H}_2 \text{O}]}$$

ثابت الإتزان

$$\therefore k [\text{B}] [\text{H}_2 \text{O}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$$

وبوضع  $K_B$  بدلاً من  $K [\text{H}_2 \text{O}]$  نحصل على :  $k_B \cdot [\text{B}] = [\text{BH}^+] [\text{OH}^-]$

$$\therefore k_B = \frac{[\text{BH}^+] [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

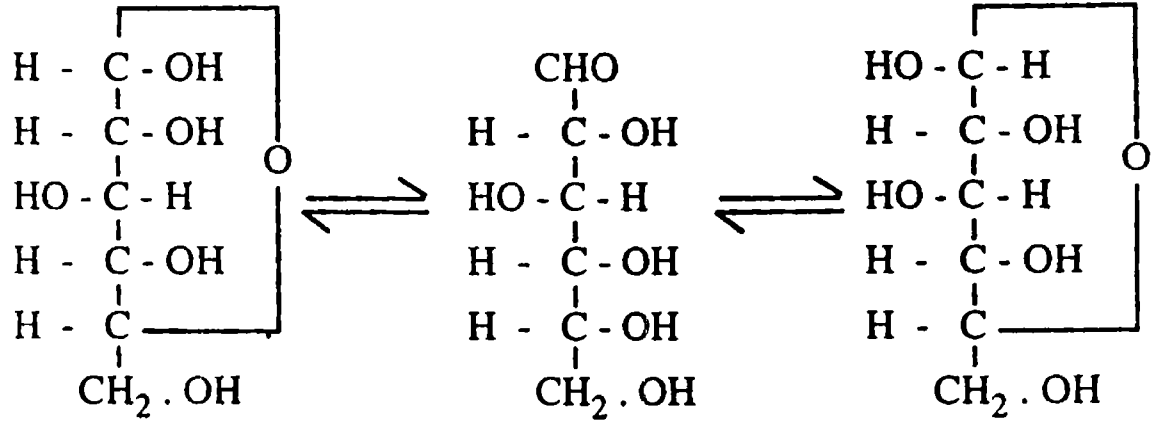
ومن هذه المعادلة الأخيرة نحصل على قيمة  $[\text{BH}^+]$  ونعوض بها فى معادلة السرعة نجد أن :

$$\frac{d[\text{الدول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 K_B} [\text{CH}_3 \cdot \text{CHO}]^2 [\text{OH}^-]$$

وعلى ذلك فالتفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز القاعدى النوعى .

**الحفز الحامضى - القاعدى العام :**

**المثال الأول :** على ذلك هو الدوران النوعى للجلوكوز . وهذه الظاهرة يمكن توضيحها بأن الجلوكوز يوجد له صيغتان لهما التركيب الحلقى الصلب كما يلي :



الفا - D جلوكوز  
درجة الإنصهار =  
١٤٦ م°

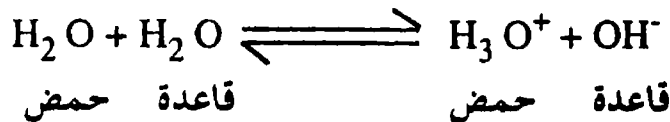
D جلوكوز

بيتا - D جلوكوز  
درجة الإنصهار =  
١٥٦ م°

وهذه الظاهرة وهي التغير في الدوران النوعي تسمى تحول الدوران . ويتم هذا التفاعل أما في وجود الماء أو في وجود بعض المذيبات العضوية . ويمكن زيادة سرعة هذا التفاعل بإضافة كلاً من الأحماض أو القواعد إلى التفاعل وهذا يعتمد على التركيز . ولقد وجد أن ثابت سرعة هذا التفاعل يحدد بالمعادلة التالية :

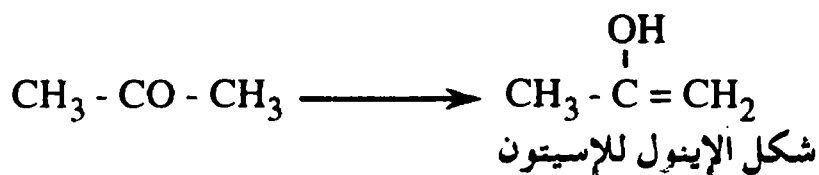
$$k = k_0 + k_{H^+} [H_3 O^+] + k_{OH^-} [OH^-]$$

وتتم العملية في غياب الماء وذلك بأخذ واحد جزئ من البريديين ( قاعدى ) مع اثنين جزئ من الميتا - كريسول ( حامضى ) . وجد أن عملية التغير في الدوران النوعي في وجود هذين المذيبين تكون سريعة وأسرع بمقدار عشرين مرة عنها في وجود الماء . حيث أن الميتا - كريسول له خواص الحمض فقط والبريديين له خواص القاعدة فقط . وعملية التحول في الدوران النوعي الحفزية للجلوكوز تحتاج إليهما في نفس الوقت أى أنه لابد من وجود الحمضى ( يعطى البروتون ) والقاعدة ( تكتسب البروتون ) . ومن المعروف أن الماء يمكن أن يكتسب أو يفقد البروتون كما يلي :

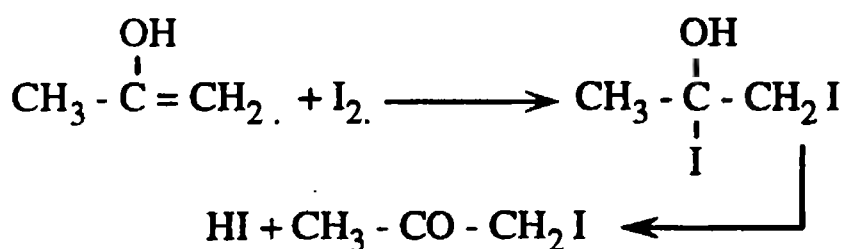


ويعتقد أن البروتون الأول يتحد مع ذرة الأكسجين الموجودة في جزئ الفا - جلوكوز وتفتح الحلقة ويتكون مركب وسط أنيونى . بحيث يتحول بعد ذلك إلى جزئ الميتا - جلوكوز .

**والمثال الثانى :** هو تفاعل الأسيتون مع اليود . فهذا التفاعل يتم فى وجود عدد كبير من الأحماض والقواعد . وأظهرت النتائج العملية لذلك أن معدل سرعة هذا التفاعل لا يعتمد على تركيز اليود ولا يتغير عند استبدال اليود بالبروم . وهذه النتائج تتيح لنا أن نعتبر حدوث تغير فى المجموعة البسيطة من مجموعة الكيتو إلى مجموعة الهيدروكسيل ( تفاعل تكوين الإينول ) أى :

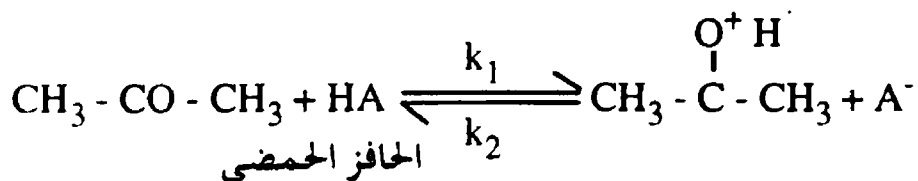


وتحول الأسيتون من الشكل العادى إلى شكل الإينول هو الذى يتيح له الفرصة للتفاعل مع اليود . حيث أن اليود يتفاعل غالباً مع شكل الإينول كما يلى :

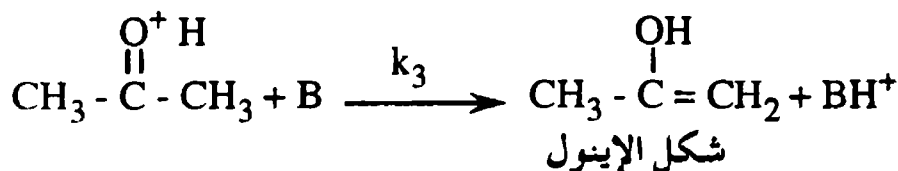


وهذا التفاعل للأسيتون يعتبر الخطوة البطيئة المحددة للعملية ككل .

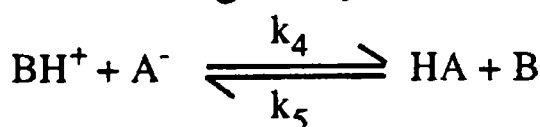
فنجد أولاً بأخذ الأسيتون البروتون من الحامض الذى يلعب دور الحافز كما يلى :



وعند ظهور الأيون يعطى البروتون الموجود عليه إلى القاعدة الحفزية B الموجودة فى المحلول ثم يحدث التحول بعد ذلك إلى شكل الإينول للأسيتون أى :



ثم بعد ذلك يظهر كلاً من الحمض والقاعدة الحافزين كما يلى :



وعلى ذلك فسرعة الإينول تكزن كالاتى :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] [\text{B}]$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة لابد من الحصول على تركيز المركب الوسط كما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3 \text{CO}^+ \text{HCH}_3]}{dt} = & k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3] - k_2 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] \\ & [\text{A}^-] - k_3 [\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{H} \cdot \text{CH}_3] [\text{B}] \end{aligned}$$

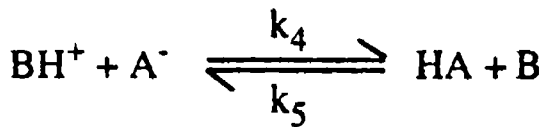
وبتطبيق مبدأ حالة الدراسة فسوف نحصل على :

$$[\text{CH}_3 - \text{CO}^+ - \text{HCH}_3] = \frac{k_1 [\text{HA}] [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالتعويض عن هذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول نحصل على :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{B}]}{k_2 [\text{A}^-] + k_3 [\text{B}]}$$

وبالنظر إلى هذه المعادلة نجد أنه لابد من الحصول على تركيز  $[\text{A}^-]$  . وذلك بأننا نعلم أن تفاعل تكوين الإينول هو أبطأ خطوة وعلى ذلك فإن سرعة الهلجنة ( التفاعل مع اليود ) سوف تتساوى مع سرعة تكوين الإينول . وباستخدام ثابت الإتزان K فى التفاعل التالى :



$$K = \frac{[\text{HA}] [\text{B}]}{[\text{BH}^+] [\text{A}^-]} \quad \text{فإن :}$$

$$\therefore [\text{A}^-] = \frac{[\text{HA}] [\text{B}]}{K [\text{BH}^+]}$$

وبالتعويض بهذه القيمة فى معادلة سرعة الإينول فإن :

$$\frac{d[\text{إينول}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 K [\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3] [\text{HA}] [\text{BH}^+]}{k_2 [\text{HA}] + k_3 k [\text{BH}^+]}$$

وإذا كان  $k_2 [HA] \gg k_3 k [BH^+]$  فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{d [\text{إينول}]}{d t} = \frac{k_1 k_3 K}{k_2} [CH_3 - CO . CH_3] [BH^+]$$

وهذا يعنى أن التفاعل يسير حسب ميكانيكية الحفز القاعدى العام .

وإذا كان  $k_3 K [BH^+] \gg k_2 [HA]$  فإن المعادلة تصبح :

$$\frac{d [\text{إينول}]}{d t} = k_1 [CH_3 - CO . CH_3] [HA]$$

وهذا يعنى أيضاً أن التفاعل يسير طبقاً لميكانيكية الحفز الحامضى العام .

## التفاعلات الحفزية الغير المتجانسة

### Heterogenous Catalytic Reactions

وضع مندليف عام ١٨٨٦ نظرية المركب الوسط لتفسر تأثير العوامل الحفازة في التفاعلات الغير متجانسة ، حيث بين أن خواص الجزيئات على السطح الفاصل من حيث الطاقة تختلف عن بعضها . فالعمليات التي تترد منها الجزيئات على السطح تصاحب بانطلاق حرارة تستخدم هذه الحرارة في تنشيط الجزيئات الأخرى ثم تطورت بعد ذلك فكرة المركب الوسط بواسطة العالم ساباتيير وكذلك بالأخص زيلنسكى . وطبقاً لهذه النظرية ، فالعامل الحافز يكون مركب وسط مع أحد المواد المتفاعلة وهذا المركب الوسط يكون نشيطاً والمركبات الوسطية عبارة عن مركبات امتصاص مثل :

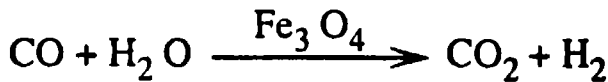


ألفة عامل الحفز الغير متجانس :

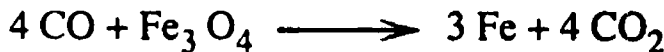
لو نظرنا إلى أساسيات الحفز الغير متجانس نجد أن عامل الحفز له ألفة طبيعية أو كيميائية مع واحد أو أكثر من المواد المتفاعلة فمثلاً نجد أن كلاً من Cu, Ni, Pd, Pt تعتبر عوامل حفازة في عمليات الهدرجة ( إدخال الهيدروجين ) وكذلك إزالة الهيدروجين . بينما نجد أكسيد الألومنيوم  $\text{Al}_2\text{O}_3$  يستخدم في عمليات إدخال الماء وإزالة الماء بإضافة كبريتات الألومنيوم  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  . بينما نجد أن حمض الكبريتيك يعتبر عامل حافز في عمليات إزالة الماء من الكحول ونفس هذه الظاهرة نجدها في عوامل الحفز المؤكسدة مثل البلاتين Pt والبلاديوم Pd نظراً لأنها تكون سطح ممتص بالمركبات مع الأكسجين ولذا تستخدم في تفاعلات الأكسدة الحفزية .

إسترجاع عامل الحفز :

ومثال على ذلك إنتاج غاز الماء بواسطة أكسيد الحديد المغناطيسي كما يلي :



وفي هذا التفاعل يحدث أن يختزل أكسيد الحديد المغناطيسي بواسطة أول أكسيد الكربون كما يلي :



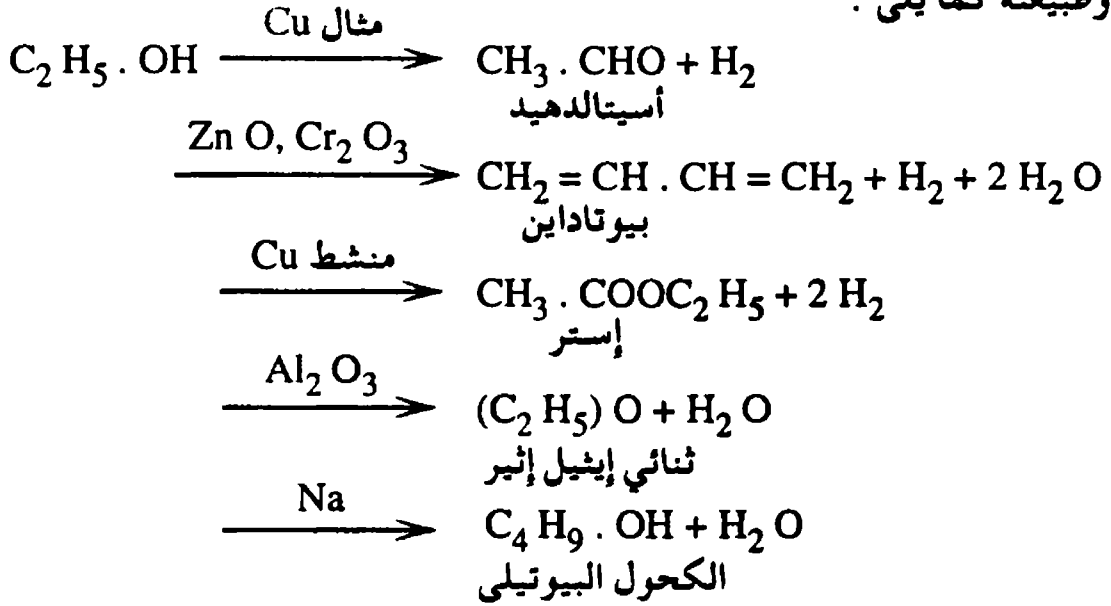
ثم بعد ذلك يتفاعل الحديد مع الماء لينتج الهيدروجين ويسترجع عامل الحفز :





### الطبيعة الخاصة لعامل الحفز في تأثيره :

العوامل الحفازة المختلفة يمكن أن توجه التفاعل الواحد إلى طرق مختلفة للحصول على نواتج مختلفة حسب نوعية وطبيعة عامل الحفز ومثال ذلك أنه يمكن الحصول على خمس مواد مختلفة من الكحول الإيثيلي يعتمد كل ناتج على إختيار عامل الحفز وطبيعته كما يلي :



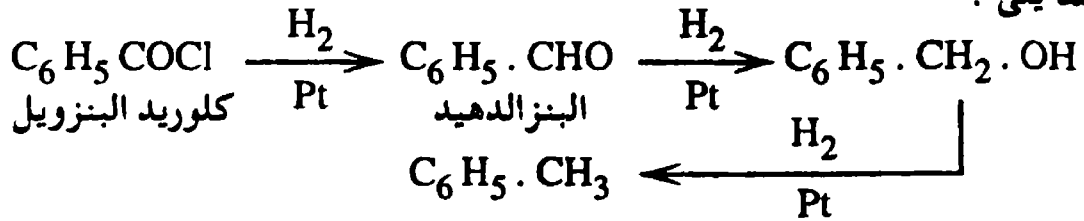
والتأثير الخاص لعامل الحفز يعطى إمكانية حصر التفاعل في اتجاه محدد وهذه من أهم الخواص التي تميز الحفز الغير متجانس في تطبيقاته العملية في الصناعة . وطبقاً لنظرية المركب الوسط . فالتأثير الاختياري الحفزي يكون مرتبط بتكوين المركبات الوسطية من مختلف التفاعلات الكيميائية والعوامل الحفازة .

### ظاهرة تسمم العامل الحافز :

هناك بعض المواد التي تقلل أو توقف تماماً فاعلية عامل الحفز وهذه المواد تسمى المسممات ، ومن هذه المواد مركبات الكبريت مثل كبريتيد الهيدروجين  $\text{H}_2\text{S}$  والثيوفين  $\text{CS}_2$  والمركبتان  $(-\text{SH})$  . وحمض الهيدروسيانيك  $\text{HCN}$  ، وأول أكسيد الكربون  $\text{CO}$  ، والهالوجينات الحرة مثل  $\text{I}_2$  ،  $\text{Cl}_2$  ،  $\text{Br}_2$  ، والزنبق  $\text{Hg}$  وأملاحه مثل كلوريد الزنبق  $\text{Hg Cl}_2$  ، وسيانيد الزنبق  $\text{Hg (CN)}_2$  ، ومركبات الفوسفور والقصدير والرصاص . ويتسم العامل الحافز نتيجة لإمتصاصه المادة السامة على سطحه ( أو المسممة ) . وإما أن يكون هذا الإمتصاص للمادة المسممة تفاعل عكسي أو غير عكسي . ولفهم ذلك نرى المثال التالي :

البلاتين يتسمم بوجود أول أكسيد الكربون CO وثانى كبريتيد الكربون CS<sub>2</sub> وعند وضعه بعد ذلك فى مخلوط نقى من الغازات المتفاعلة . نجد أن نشاطه يعود مرة أخرى بسهولة . ولكن عندما يتسمم البلاتين بواسطة كبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub> S أو الفوسفين PH<sub>3</sub> فهذا التفاعل غير عكسى وبالتالي لا يعود البلاتين لنشاطه الحفزى مرة أخرى .

وأحياناً يمكن استخدام العامل الحافز المسمم فى توجيه التفاعل فى اتجاه محدد ، وتسمى هذه الحالة بالتسمم المفضل . ومثال ذلك هدرجة كلوريد البنزويل فى محلول البنزين فوق البلاتين كعامل حفز حيث يتم الحصول على الطولوين بعد عدة خطوات كما يلى :



وجد فى هذا التفاعل أنه عند تسمم البلاتين Pt بكمية صغيرة من مركبات الكبريت ، وذلك بخلطه مع المواد المتفاعلة أو باستخدام مذيبن البنزين الغير نقى . وبهذه الطريقة يمكن إيقاف التفاعل عند الخطوة التى ينتج فيها البنزالدهيد بكمية كبيرة .

كذلك وجد أنه عند تحضير الأمونيا فى وجود الحديد كعامل حفز ، فإن التفاعل يتسمم بسرعة فائقة عند وجود كميات ضئيلة من كبريتيد الهيدروجين H<sub>2</sub> S أو بخار الماء . وهذا التسمم غير عكسى . وفى هذا التفاعل نجد أن الحديد تسمم بفعل كبريتيد الهيدروجين وتكون كبريتيد الحديد . ويمكن استرجاع الحديد مرة أخرى وذلك بحرق كبريتيد الحديد ثم إمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن وذلك لاختزاله إلى الحديد . وكما سبق وذكرنا فإن هذا التفاعل يمكن أن يحدث له تسمم بوجود بخار الماء وفى هذه الحالة يكون التفاعل عكسى بمعنى أنه يمكن تخفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز وبذلك يمكن تلاقى حدوث التسمم . كما يتبين أيضاً أن هناك مواد أخرى يمكنها أن تحدث التسمم فى تحضير الأمونيا وهى أكاسيد النتروجين وثانى أكسيد الكبريت .

كما أمكن دراسة تأثير المواد المسممة فى تفاعل الهدرجة للمركبات العضوية الغير مشبعة وكذلك فى تفاعل تحلل فوق أكسيد الهيدروجين وأيضاً فى تفاعل أكسدة ثانى أكسيد الكبريت وفى التفاعلات الثلاثة السابقة يمكن استخدام البلاتين كمادة حفازة . وفى هذه الدراسة أخذت كميات مختلفة من المادة المسممة وهى الزرنيخ لبيان العلاقة بين فاعلية العامل الحافز وكمية المادة المسممة وتبين أن تأثير المادة المسممة المضافة أولاً أى أول كمية تضاف إلى العامل الحافز يكون كبيراً جداً . بينما يقل تأثيرها بعد ذلك . ويمكن تقسيم المواد التى تسمم البلاتين إلى ثلاثة أنواع وهى :

( أ ) مركبات بعض الفلزات أو أيوناتها .

( ب ) الجزيئات التى تحتوى على رابطة ثنائية أو ثلاثية .

( ج ) الجزيئات التى تحتوى على النتروجين أو الفوسفور أو الزرنيخ As أو الإنتيمون Sb ، الأكسجين ، الكبريت ، السيلينيوم Se والتليريوم Te .

وتبين أن المواد التى تحتوى على خمس الكترونات فى الغلاف d ، أيوناتها تكون لها خاصية التسمم ، بينما المواد التى ليس بها الغلاف d فى التركيب الإلكتروني أو التى تحتوى على أربع إلكترونات فقط فى الغلاف d مثل الكروم  $Cr^{++}$  فهى كلها غير سمية . كما تبين أيضاً أن هناك علاقة بين تركيب المركب الذى يحتوى على العنصر السام وعامل الحفز وتمت دراسة ذلك باستخدام سلسلة من مركبات الكبريت مثل ثانى كبريتيد الكربون  $CS_2$  وكبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  وكبريتيد الأكليل والثايول وكذلك ثانى اثيل ثنائى الكبريتيد ، وتبين أن :

■ عند أخذ البلاتين كعامل حافز لوحظ أن التأثيرسمى يزداد بزيادة الوزن الجزيئى للمركب الذى يحتوى على العنصر السام ، وأن التأثيرسمى يقل بزيادة طول السلسلة فى مجموعة الكبريتيدات ، وأن وجود ذرة الكبريت الثانية فى المركب يسبب تقليل سمية المركب .

■ ولقد وجد أنه إجراء بعض التفاعلات التى تحتوى على الهيدروكربونات أو بعض المواد العضوية . وتظل بعض بقايا هذه المواد على سطح العامل الحافز ، ويحدث ذلك كثيراً عند استعمال السليكا - الألومنيا والسليكا - مغنسيوم كعوامل حفازة فى تفاعل تكسير البترول .

كما تبين أيضاً أن البقايا الكربونية من هذه التفاعلات العضوية تظل على سطح العامل الحافز كما في سطح أوكسيد الكروم  $Cr_2O_3$  الذي يستخدم كحافز في تفاعلات إزالة الهيدروجين من الهيدروكربونات .

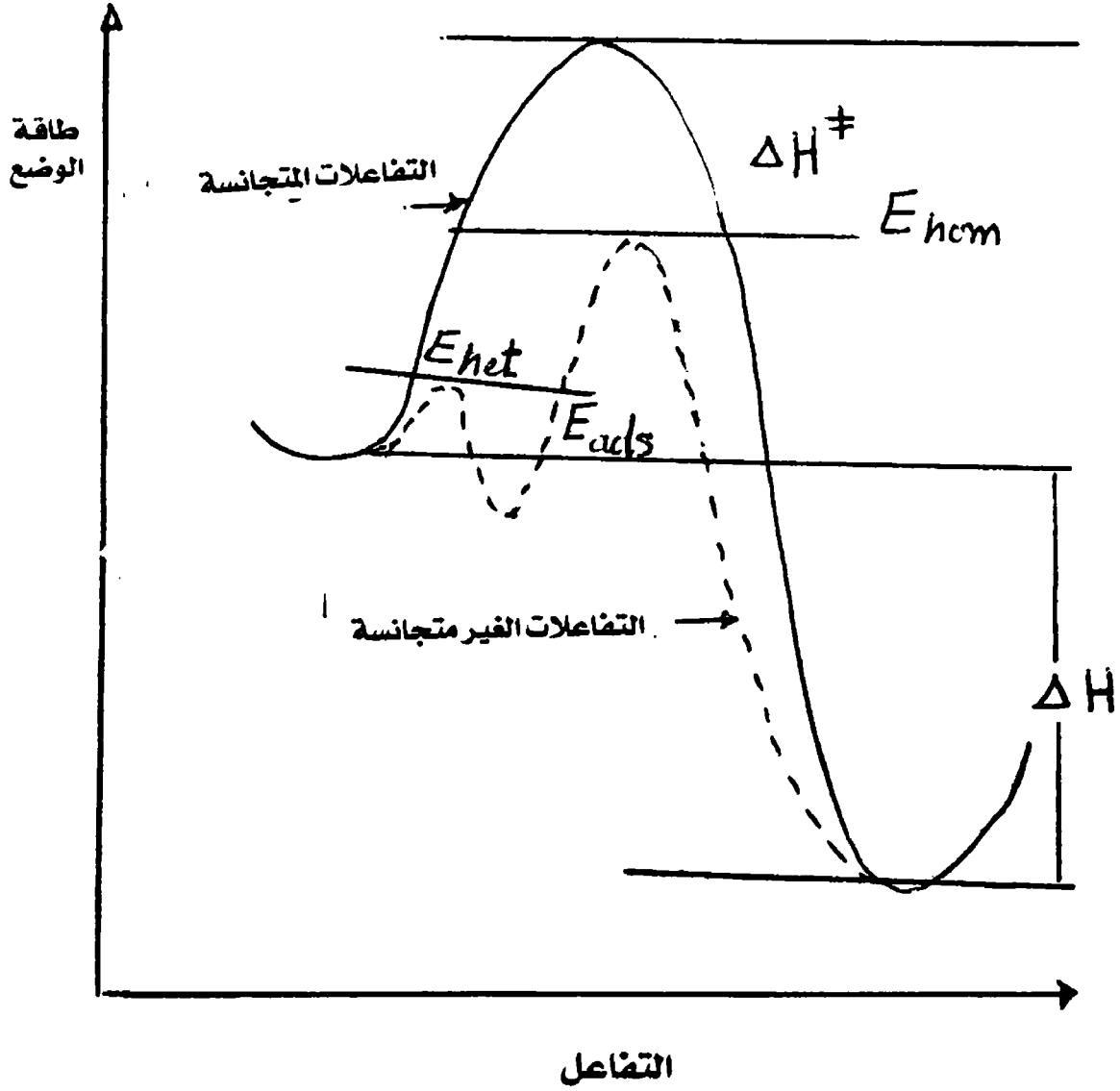
وهناك مواد أخرى غير البقايا الكربونية . فمثلاً ذرات الغبار تعمل على تغطية سطح أوكسيد الحديد وذلك عند استعماله كعامل حافز . ويمكن إزالة ما يتبقى على السطح في أى الأحوال وذلك بمعالجته بمواد كيميائية مناسبة تتفاعل مع البقايا الكربونية .

### عمليات التنشيط في التفاعلات الغير متجانسة :

علمنا مما سبق أن مختلف عوامل الحفز لها خواص مميزة تختلف عن بعضها وأن طاقة التنشيط لبعض التفاعلات تختلف باختلاف عامل الحفز ، وبصفة عامة نجد أن طاقة التنشيط تقل بشدة في التفاعلات الغير متجانسة بالمقارنة مع التفاعلات المتجانسة كما يتضح من الجدول الآتي :

الفرق	طاقة التنشيط الغير متجانسة	طاقة التنشيط المتجانسة	عامل الحفز	التفاعل
١٢٥	٥٩	١٨٤	Pt	$2 HI \rightarrow H_2 + I_2$
٧٩	١٠٥	١٨٤	Au	~ ~ ~
١٢٤	١٢١	٢٤٥	Au	$2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$
١١١	١٣٤	~ ~	Pt	~ ~ ~
١٦٣	١٦٣	٣٢٦	W	$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$
١٠٥	١٢١	~	Mo	~ ~ ~
١٠١	١٢٥	~	Fe	
١٢٩	١٩٧	~	OS	
١٠٥	٢٣٠	٣٣٥	Pt	$CH_4 \rightarrow C + 2 H_2$
١٨٨	٦٣	٢٥١	Pt	$2 SO_2 + O_2 \rightarrow 2 SO_3$
١٥٩	٩٢	~ ~	Pt	~ ~ ~

ويتضح ذلك أيضاً عند رسم العلاقة بين الطاقة والتفاعلات الحفزية المتجانسة والغير متجانسة كما في الشكل التالي :



ونرى أن منحني الطاقة الكامنة في التفاعلات المتجانسة يزداد بقيمة طاقة التنشيط  $E_{hom}$  ثم ينخفض مرة واحدة حتى يصل إلى مستوى طاقة المواد الناتجة . وفي التفاعلات الحفزية الغير متجانسة يحدث إمتزاز للمواد المتفاعلة الذي يمثل بطاقة التنشيط  $E_{ads}$  . ولكن يكون مستوى الطاقة أقل بصفة عامة عن التفاعلات الحفزية المتجانسة بقيمة حرارة الإمتزاز للمترابك النشط .

## نظريات الحفز

من الصعب أن نجد نظرية واحدة تفسر ميكانيكية الحفز تفسيراً عاماً وشاملاً وذلك لإختلاف عمليات الحفز في طبيعتها اختلافاً كبيراً . ومن هذه النظريات :

- ١ - نظرية المراكز النشطة .
- ٢ - نظرية تكوين مركب وسط .
- ٣ - النظرية الحديثة للحفز بالتلامس .
- ٤ - نظرية التعددية في الحفز غير المتجانس .
- ٥ - النظرية الإلكترونية في الحفز غير المتجانس .

### أولاً - نظرية المراكز النشطة :

ويتركز شرح هذه النظرية في نقطتين :

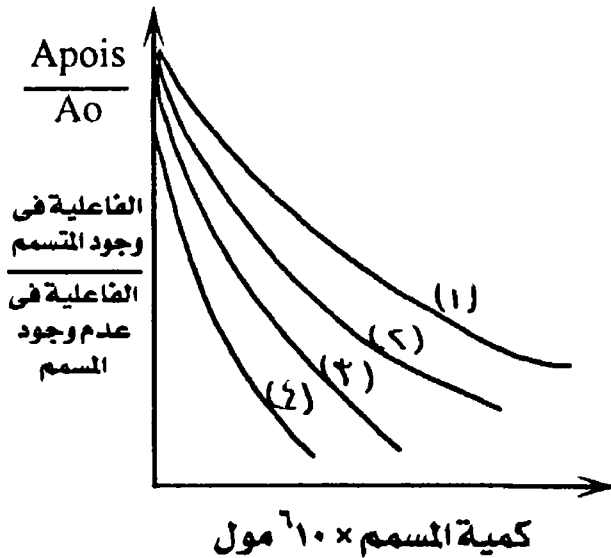
- ( أ ) تسمم عامل الحفز .
- ( ب ) نظرية تيلور .

### ( أ ) تسمم عامل الحفز :

عند إضافة كميات ضئيلة جداً من المسمم إلى عامل الحفز فإما تؤدي إلى تسمم دائم أو مؤقت .

والشكل التالي يبين أن الإنخفاض في النشاط الحفزي للبلاتين وهو عامل الحفز في تفاعل الهدرجة يعتمد على كمية المسمم المضافة .

وهذه التجربة تتم عند ثبوت درجة الحرارة حيث نحصل على المنحنيات الآتية :



١ - منحنى هدرجة السيكلوهكسان

بواسطة البلاتين باستخدام

البريدين كمسمم .

٢ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك

بواسطة البلاتين باستخدام أيون

السيانو كمسمم .

٣ - منحنى هدرجة حمض الكرتونك

بواسطة البلاتين باستخدام

هيدروجين الأرزينيد كمسمم .

٤ - منحني هدرجة حمض الكرتونك بواسطة البلاطين باستخدام الثيوفين كمسمم .

ويتضح من الشكل السابق أن إضافة الكميات الأولى من المسمم تؤدي إلى خفض النشاط الحفزي ( الفاعلية الحفزية ) بنسبة ٧٠ إلى ٨٠٪ . وكقاعدة فإن النشاط التسممي للعامل المسمم الذي يؤدي إلى حفظ الفاعلية الحفزية . يقل بشدة بعد الإضافة الأولى لأقل كمية منه ويخضع المنحنى السابق إلى المعادلة التالية :

$$\frac{A_{pois}}{A_o} = 1 - \alpha C$$

حيث أن

$A_{pois}$  = النشاط الحفزي ( الفاعلية ) بعد إضافة المسمم .

$A_o$  = النشاط الحفزي ( الفاعلية ) قبل إضافة المسمم .

$\alpha$  = معامل التسمم .

$C$  = تركيز المسمم ( كميته ) .

المقارنة بين تأثير المسمم على إمتزاز المواد المتفاعلة والحفز :

لشرح ذلك نأخذ تفاعل هدرجة الإيثيلين بواسطة النحاس كعامل حافز وكذا أول أكسيد الكربون والسيانيد من المواد المسممة والتي تسبب خفض للنشاط الحفزي .

ولقد تمت دراسة التأثير السمي لأول أكسيد الكربون CO كمسمم في تفاعل هدرجة الإيثيلين على النحاس . فوجد أن النشاط الحفزي للنحاس يقل اعتماداً على تركيز أول أكسيد النحاس كما يلي :

حجم CO / ١٠٠ جم من النحاس بالمسمم <sup>٢</sup>	$\% \frac{A_{pois}}{A_o} \times 100$
٠,٥	١١
٠,٨	٩,٣
٣,٣	٨,٣
٦,٩	٧,٧
١,٩٦	٥
٩,١٤	١,٣

من ذلك نرى أن ٠,٥ سم<sup>٣</sup> CO قد سممت ٩٠٪ من سطح النحاس الحفزي في الوقت الذي يحدث للسطح إمتزاز إلى حد التشبع بحوالى ١٠ سم<sup>٣</sup> من CO ويعتبر ذلك جزء صغير جداً من السطح النشط حفزياً ويمكن حساب نشاطه الحفزي كما يلي :

$$\frac{٠,٥ \text{ سم}^٣ \times ١٠٠}{١٠٠ \text{ سم}^٣} = ٩٠ \text{ ٪ من السطح النشط حفزياً}$$

= ٥, ٪ من مراكز الإمتزاز النشطة .

وهذه النتيجة توضح مدى صغر الجزء من السطح النشط الذى حدث له تسمم أما باقى سطح العامل الحافز فلقد حدث له إمتزاز بواسطة المواد المتفاعلة .

وهناك أمثلة أخرى مشابهة لهذه الحالة . ومنها تسمم النيكل كعامل حفز فى تفاعل هدرجة الإثيلين وذلك باستخدام المسمم كبريتيد الهيدروجين فلقد تبين أن المراكز النشطة حفزياً تحدث لجزء منها بسيط جداً حوالى ١, ٪ إمتزاز بالمسمم (كبريتيد الهيدروجين) .

وأيضاً فى حالة استخدام الحديد كعامل حافز فى تحضير الأمونيا . فبعض المراكز النشطة حفزياً يحدث لها تسمم بنسبة ١, ٪ .

لما سبق يمكن القول بأن دراسة تأثير التسمم يؤدى إلى استنتاج أن سطح عامل الحفز غير متجانس . بل يتكون بين مراكز إمتزاز معقدة أو متراكبة لها نشاطية مختلفة ، وأن بعضها فقط هو الذى يكون مراكز نشطة حفزياً متتابعة .

وتعزى درجة الإنخفاض فى فاعلية عامل الحفز إلى إدمصاص الجزيئات للمسمم على سطحها وهذه تعتمد على التركيب الكيميائى للمسمم . فعند دراسة إختزال بار - نتروفينيول وكحول الأميل بواسطة النيكل كعامل حافز ويكون على هيئة شبكة من النيكل ولذا يسمى هيكل النيكل ويحضر هيكل النيكل بواسطة غسل الأملاح المعدنية من سبيكة النيكل مع معدن يذوب فى القواعد مثل الألومنيوم . ثم الغليان فى محلول هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم . عند ذلك نحصل على عامل الحفز نشطاً .

#### (ب) نظرية تيلورز للمراكز النشطة :

من المعروف أن الذرات على سطح أى معدن أو أى جسم حقيقى لا تكون متكافئة أو متساوية من ناحية الطاقة وكذلك تختلف درجات تشبعها ، وبعض هذه المعادن



الطبيعية أو العناصر الطبيعية نجد في التركيب البللورى لها أن تكافؤاتها تامة التشبع ولكن البعض منها يكون متصل بالشبكة البللورية بتكافؤ واحد فقط ، وبقيّة التكافؤات غير مشبعة . وبصورة أدق فإن الذرات الأخيرة لا تكون مثل العناصر في الشبكة البللورية ، ولكن مثل الذرات التى لها نفس طبيعة الإمتزاز الكيميائى على سطح البللورة وبين هذين النوعين من الذرات ، يوجد ذرات تكون مشبعة وتحدد بواسطة المكان الذى تحتله فى الشبكة البللورية على السطح المستوى . وفى الأحرف أى عند الأطراف تنتج بواسطة أركان البللورة . والتشوهات المختلفة على سطحها .

ولقد أوضح تيلورز أن إختلاف درجات التشبع يقابلها إختلاف مستويات الفاعلية فى البللورة . فالفاعلية الحفزية الكبيرة توجد بالذرات التى تملك أقل تكافؤات مشبعة ، إما الفاعلية الحفزية الصغيرة تختص بها الذرات التى تملك أكبر تكافؤات مشبعة .

وتيلورز هو أول من أوضح أن العمليات الحفزية لا ترتبط فقط بالكتلة الكاملة لسطح مادة الحفز ، وإنما تعزى فقط إلى الجزئيات المتبقية والتى لها وضع خاص من ناحية الطاقة ، أى تكون طاقتها أعلى بما أنه كانت طاقة الجزئى عالية كلما كانت الفاعلية الحفزية أعلى .

كما بين تيلورز أن قيم حرارة الإمتزاز على الأحرف والزوال فى البللورات وأيضاً على حدود الحبيبات البللورية تكون أكبر بكثير من باقى السطح .

### ثانياً - نظرية تكوين مركب وسط :

#### الأساس العلمى :

- ( أ ) بعض التفاعلات الكيميائية تحتاج إلى طاقة عالية لكى تتم .
- ( ب ) لتقليل الطاقة اللازمة تضاف إلى التفاعلات عامل الحفز .
- ( ج ) يتحد عامل الحفز مع أحد التفاعلات ويتكون مركب وسطى غير ثابت .
- ( د ) هذا المركب الوسطى يدخل فى تفاعل آخر وينتج المركب المطلوب .
- ( هـ ) يتحرر الحافز مرة أخرى - ويستمر فى تفاعله عدة مرات كما سبق .

ويمكن تفسير ذلك كما يأتى :

نفرض أن المادة (A) تتفاعل مع المادة (B) لتكوين المركب (AB) وهذا التفاعل يحتاج إلى طاقة عالية . لذلك يضاف إلى المتفاعلات الحافز (S) فيحدث التفاعل على مرحلتين :

( أ ) يتحد الحافز (S) مع المادة (A) مثلاً مكوناً مركب وسطي (AS) وهذا التفاعل لا يحتاج إلى طاقة كبيرة أى :



( ب ) ثم يتفاعل (AS) مع المادة (B) ويتكون المركب النهائي (AB) ويتحرر عامل الحفز ثم الحاجة إلى طاقة كبيرة .



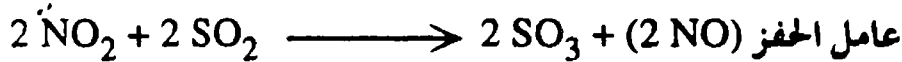
والأمثلة على ذلك كما يلي :

#### أولاً - عملية تحضير حمض الكبريتيك فى الصناعة :

يتم تحضير حمض الكبريتيك صناعياً بطريقة « الغرف الرصاصية » وذلك عن طريق إتحاد ثانى أكسيد الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت فى وجود أكسيد النيتريك كعامل حافز . ويحدث ذلك كما يلي :

( أ ) يتحد أكسيد النيتريك مع الأكسجين مكوناً ثانى أكسيد الميتروجين (مركب وسط) .

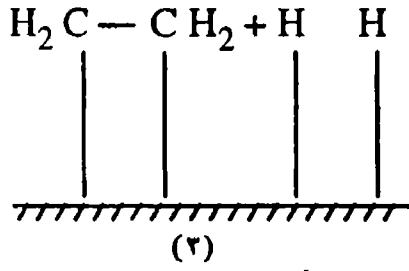
( ب ) ثم يتفاعل ثانى أكسيد النتروجين مع ثانى أكسيد الكبريت مكوناً ثالث أكسيد الكبريت ويتحرر عامل الحفز وهو أكسيد النيتريك كما يلي :



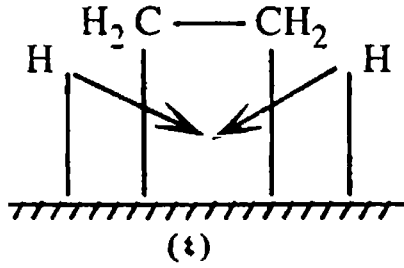
ثانياً : تحضير البنزوفينون  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  من كلوريد البنزويل بإدخال مجموعة آسيل (R - CO) فى حلقة البنزين ( تفاعل فريدل - كرافت ) يستخدم كلوريد الألومنيوم اللامائى كحافز ويتم هذا التفاعل كما يلي :

يتفاعل كلوريد البنزويل مع كلوريد الألومنيوم اللامائى مكوناً مركب وسط وسرعان ما يتفاعل المركب الوسط مع البنزين مكوناً البنزوفينون وحمض الهيدروكلوريك ويتحرر عامل الحفز كما يلي :

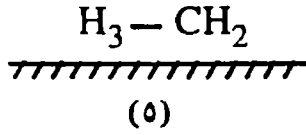




وكذلك تتكون روابط إمتزاز بين التكافؤات الحرة لذرات النيكل السطحية وذرتي الهيدروجين وفي نفس الوقت تنكسر الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين .



٣ - تقوى روابط الإمتزاز وتتلاشى الرابطة باى في جزئ الإيثيلين وتتلاشى الرابطة التساهمية في جزئ الهيدروجين ويتحول إلى هيدروجين ذرى نشط .



٤ - يهاجم الهيدروجين الذرى النشط الإيثيلين ويتكون الإيثان .

٥ - تتلاشى روابط الإمتزاز الضعيفة ويتحرر الإيثان .

### تفسير بعض الظواهر بنظرية الحفز بالتلامس :

١ - تزداد كفاءة العامل الحافز بتجزئته تجزئاً دقيقاً وكذلك الحوافز الغروية نتيجة لزيادة مساحة السطح المار .

٢ - فى حالة تسمم العامل الحافز ترتبط الإلكترونات الحرة لجزيئات السموم مع الإلكترونات الحرة لجزيئات السطح الحافز فتقلل أو توقف من نشاطه .

## تحضير العامل الحافز

تترتب فوائد تطبيقية كثيرة على الدراسات التى تتناول طرق تحضير العامل الحافز ( أو الحفاز Catalyst ) ، إضافة إلى أن مثل هذه الدراسات تساعد على فهم أعمق لفعل العامل الحافز . وتختلف طبيعة العامل الحافز المستعمل فى الصناعة عن العامل الحافز المستخدم للأغراض المختبرية ، فالعامل الحافز المستخدم فى المختبرات يمتاز عادة بمساحة سطحية صغيرة وبفعالية حافزة قليلة قياساً بنظيره المستعمل فى الصناعة . ويتأثر العامل الحافز المختبرى بسرعة بالشوائب التى تعمل على تقليل وتقليل فعله الحفزي فى حين يكون تأثير الشوائب على العامل الحافز الصناعى أقل حدة . كما تختلف طريقة تحضير العامل الحافز بحسب مجالات استخدامه . إذ أن هناك طرق خاصة لتحضير العامل الحافز الصناعى تختلف فى أكثر الأحوال عن طرق تحضير العامل الحافز المختبرى .

هناك نوعان من العوامل الحفازة :

**النوع الأول :** الذى يدعى بالعامل الحافز الفلزي (Metal Catalyst) ، الذى يكون بأشكال مختلفة كأنه سيكون شريطاً أو سلكاً من فلز ، أو على هيئة غشاء فلزي رقيق يجرى ترسيبه على سطح زجاج أو معدن . وقد يكون العامل الحافز الفلزي بحالة عالقة أو غروية . وقد يستعمل فلزان أو أكثر بهيئة سبيكة كعامل حافز من النوع الأول .

**والنوع الثانى :** ويدعى بالعامل الحافز المركب (Compound Catalyst) الذى يشتمل إما على مركب واحد زو مركبين أو على عدد من المركبات إلا أن الشائع أن يشتمل العامل الحافز المركب على مركبين . وقد يكون مقدار أحد المركبين فى العامل الحافز المركب ضئيلاً جداً ومع ذلك فإن هذه النسبة الضئيلة من أحد المركبين تفيد فى زيادة وتحسين الفعل الحافز للعامل الحافز المركب ، ويدعى المركب هذا عندئذ بالمرقى (Promoter) . وقد تكون نسبة أحد المركبين فى العامل الحافز المركب كبيرة ويقتصر دوره على تخفيف حدة بعض الخواص غير المرغوبة للعامل الحافز وكذلك العمل على تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . يدعى المركب هذا فى العامل الحافز المركب بالسند (Support) أو الحامل (Carrier) .

كما تعتمد فعالية العامل الحافز على جملة عوامل أهمها :

- ١ - التركيب الكيميائي للعامل الحافز .
  - ٢ - مساحته السطحية .
  - ٣ - نوعية وكمية الشقوق والمسامات الموجودة فيه .
  - ٤ - تركيزه وطريقة توزيعه عند الاستعمال .
- ويشتمل تحضير العامل الحافز على عدة عمليات منها :
- ( أ ) اختيار المادة الأولية المستعملة في تحضير العامل الحافز .
- ( ب ) تنقية المادة الأولية وإزالة الشوائب منها .
- ( ج ) تحويل المادة الأولية النقية الخالية من الشوائب من خلال تفاعلات كيميائية إلى المركب المطلوب .
- ( د ) تهيئة المركب بشكل قطع أو حبيبات أو مسحوق أو ترسيبه على سند (Support) .
- ( هـ ) معاملة المركب المحضر وفق الفقرة ( د ) مع غاز أو بخار لمادة معينة في ظروف مناسبة بحيث يتسنى الحصول على العامل الحافز المطلوب . وتدعى هذه المعاملة بالتنشيط (Activation) .

ويمكن تغيير بعض خواص العامل الحافز المحضر من خلال عمليات التسخين والأكسدة التي يعقبها الاختزال . ويعتمد توجه (Orientation) المستويات البلورية في العامل الحافز الفلزي الذي يكون بهيئة غشاء رقيق على ظروف تحضيره ، وعندما يحضر رق ( غشاء ) النيكل في جو من النتروجين فإن سطح الرق الفلزي يشتمل على مستويات بلورية معينة دون غيرها ، وتكون فعالية هذا العامل الحافز أكبر بخمس مرات من فعالية رق (Film) النيكل المحضر بطريقة اعتيادية . وقد وجد أن قابلية رق النحاس على الإمتزاز تعتمد على طريقة تحضيره وعلى مدى تعريضه للحرارة . وإن بالمستطاع تحضير عامل حافز من النحاس بفعالية عالية وذلك بطريقة الأكسدة والاختزال المتعاقبتين للفلز ، كما أن العامل الحافز المحضر حديثاً أكثر فعالية من العامل الحافز الذي مرت على تحضيره مدة من الزمن .

وقد يستعمل راسب كمادة أولية عند تحضير عامل حافز وذلك تفادياً للتعرض إلى درجة حرارة عالية بالطريقة الاعتيادية . ويعتمد حجم دقائق الراسب عندئذ على

تركيز المحلول الذى يحدث فيه الترسيب ، وعلى سرعة خلط المحاليل فى عملية الترسيب بالإضافة إلى تأثير درجة الحرارة على سرعة الترسيب . يجرى تحضير عامل حافز من فلز النحاس باختزال الراسب الذى يتكون عند إضافة محلول الأمونيا إلى محلول نترات النحاس . أن ظروف التحضير المشتملة على تجفيف الراسب المتكون ومن ثم سحقه إلى دقائق صغيرة تؤثر تأثيراً كبيراً على التركيب الكيميائى للمادة الناتجة ، فقد وجد أن كبريتيدات النيكل والكوبلات المحضرة كعوامل حفازة تحتوى فى الغالب على كمية من الكبريت أكثر مما يعبر عنه التركيبان  $CoS$  و  $NiS$  ، وتحتاج الرواسب إلى عملية غسل دقيقة من أجل إزالة بعض الأملاح الموجودة معها .

وتستعمل أملاح فلزية كالفورمات والاكوزالات والإسيتات لغرض الحصول على الأكاسيد الفلزية منها أو على الفلزات نفسها . وتشتمل العملية على تسخين هذه المواد إلى درجات حرارة معتدلة مناسبة حيث تتفكك عندها هذه المواد وتتطاير منها الأجزاء العضوية مخلفة الأكاسيد أو الفلزات .

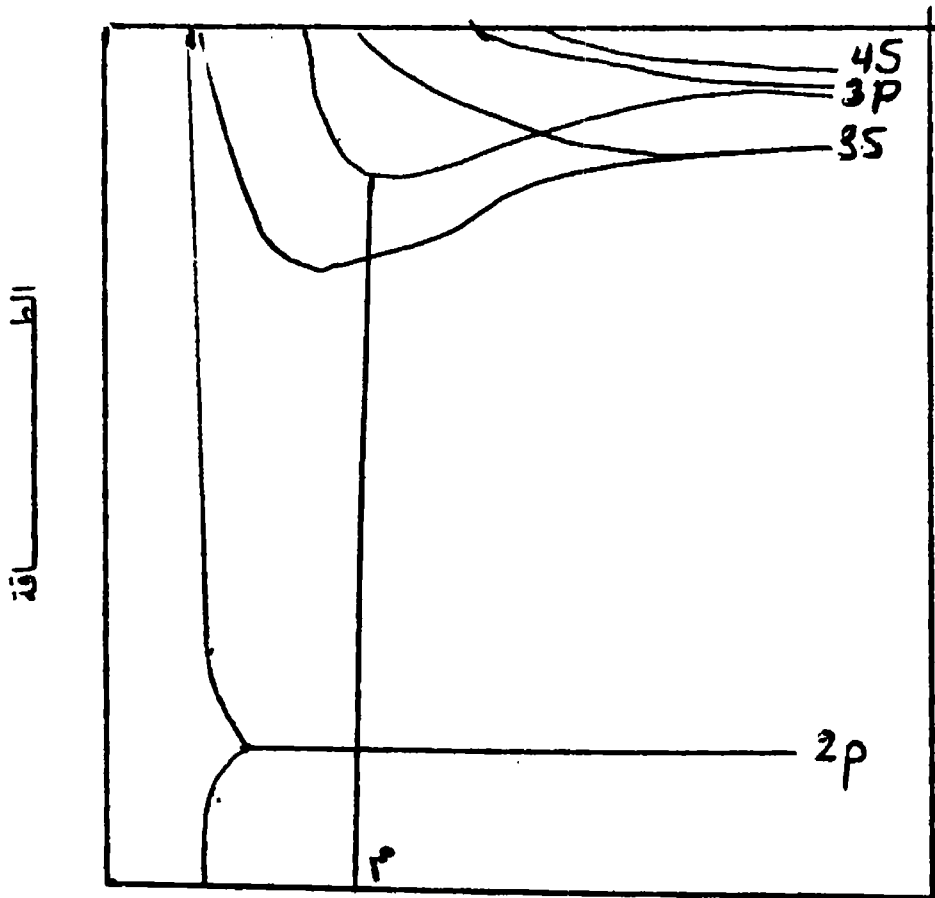
وتحتاج العوامل الحفازة المرقاة (Promoted) إلى عناية أكبر عند التحضير ، ولا بد للمادة المرقاة أن تتوزع بصورة منتظمة فى العامل الحافز . أما العوامل الحفازة المشتملة على حوامل (Cattiers) فإنها أيضاً تحتاج إلى عناية فى عملية التحضير ، ولا بد أن يتصف الحامل بمسامية كافية كى لا يعيق مرور الغازات أو الأبخرة والمواد المتفاعلة عموماً خلاله .

### دراسة سطح وطبيعة العامل الحافز :

جرت محاولات عديدة لتفسير سلوك العامل الحافز فى ضوء خواصه الطبيعية والكيميائية . وما زاد من أهمية هذه المحاولات والدراسات التطور الذى حصل فى السنين الأخيرة فى مضممار فهم وتصوير تركيب المواد الصلبة . ولغرض الإلمام الدقيق بالعامل الحافز فإنه لا بد من فهم تركيبه الكيميائى وهيكله البلورى وترتيب الذرات الواقعة على سطحه ، وكذلك التعرف على المساحة الفعلية لسطحه . كذلك لا بد من الإلمام بعمق البناء الإلكتروني للمواد الصلبة المختلفة التى تستخدم كعوامل حفازة .

من المعروف أن المسافة التى تفصل بين الذرات المتجاورة فى فلز صلب تكون صغيرة جداً ولا تزيد كثيراً على قطر الذرة الواحدة . ويسبب مثل هذا التقارب الشديد بين ذرات الفلز الواحد فى الحالة الصلبة إلى حدوث توسع فى طاقات المستويات الذرية . والمعلوم أن للمستوى قيمة محددة من الطاقة فى حالة الذرة المنفردة بينما يكون لطاقة المستوى مدى من القيم فى حالة ارتباط مجموعة من تلك الذرات معاً ضمن الهيكل البلورى الصلب . ويتضح ذلك عند تصور مستوى  $3S$  فى ذرة

الصوديوم حيث تتحدد طاقة المستوى في الظروف الاعتيادية بقيمة محددة ، وعندما تتجمع ذرات الصوديوم معا ضمن الهيكل البللورى الصلب لفلز الصوديوم فإن طاقة مستويات 3S لذرات الصوديوم المرتبطة معا تمتلك مدى من القيم ، ولذا يطلق عليها حزمة 3S للصوديوم ، يتضح من هذا أن تجمع الذرات معا ضمن هيكل بللورى صلب ينتج عنه تكوين حزمة طاقة (Energy Band) . ويبين الشكل ( ١ ) حزم الطاقة المختلفة لفلز الصوديوم الصلب . ويلاحظ في الشكل أنه عندما تصبح المسافة بين ذرات الصوديوم المتجاورة بقدر قطر ذرة الصوديوم تقريبا تتحول مستويات 3S الذرية إلى حزمة طاقة 3S ، ويحدث نفس الشيء لمستويات 3p التي تتحول في مثل هذه المسافات البينية إلى حزمة 3p . وتتداخل حزمة 3s مع حزمة 3p لتكوين حزمة هجينة (Hybrid Band) تمتد في هيكل الصوديوم الصلب ، ويصبح بإمكان الإلكترونات الموجودة في حزمة 3S الحركة في مدى الحزمة المهجة وذلك عند تسليط مجال كهربائي عليها .



البعد بين الذرات في الهيكل البللورى

الشكل ( ١ ) تكوين حزم الطاقة في فلز الصوديوم الصلب و (م) يشير إلى المسافة عند التوازن بين ذرتين متجاورتين ، أى إلى القطر الذرى .



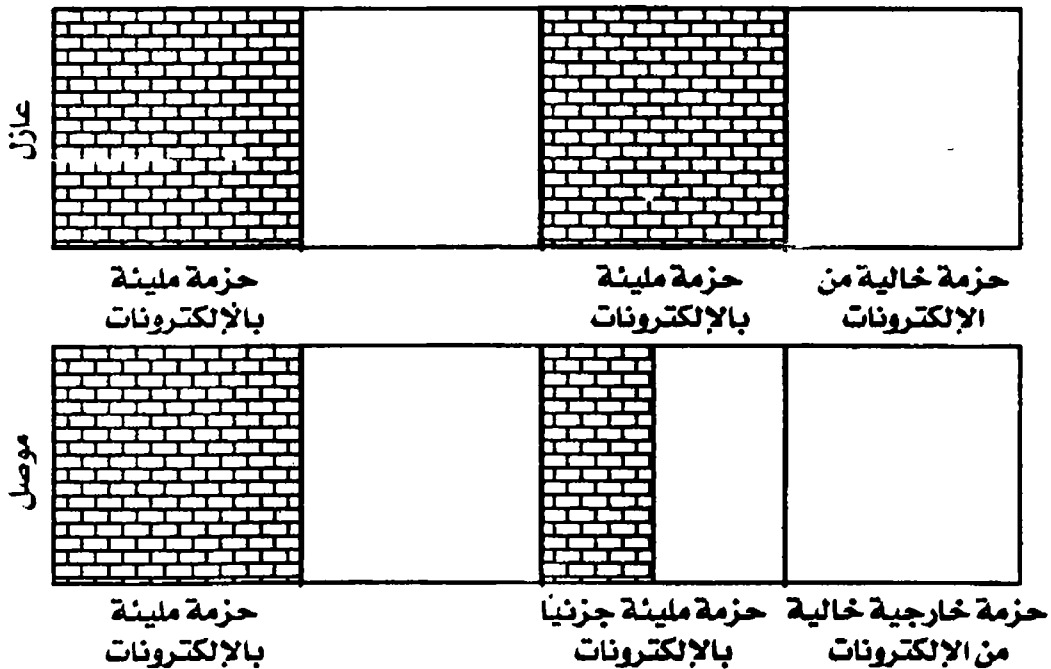
أما مستويات الذرة الداخلية مثل مستويات  $2s$  و  $2p$  فإنها لا تتحول إلى حزم إلا إذا أصبحت المسافة بين الذرات المتجاورة أقل من القطر الذري ، ويمكن القول بأن المستويات الداخلية للذرات لا تتحول إلى حزم عند التوازن القائم في المادة الصلبة في الظروف الاعتيادية . ويقرر مقدار الإلكترونات الموجودة في الحزمة الخارجية النقية أو المهجة لأي فلز الخواص الكهربائية له . وعليه يمكن تصنيف المواد الصلبة إلى :

#### ١ - الموصلات Conductors :

وهي المواد التي تمتلئ حزمها الخارجية بصورة جزئية بالإلكترونات ( الشكل ٢ ) كما في فلزات الصوديوم والنحاس والفضة . وتعتبر الحزمة الخارجية لفلزات المغنسيوم والكالسيوم والباريوم مليئة بصورة جزئية بالإلكترونات بسبب تحول الحزمة الخارجية لهذه الفلزات إلى حزمة مهجة نتيجة تداخلها مع الحزمة التي تقل قليلاً عنها في الطاقة . ولما كانت الحزمة الهجينة غير مشبعة بالإلكترونات فإن الإلكترونات تستطيع الحركة باتجاه المجال الكهربائي الذي يسلط عليها مسبب ظاهرة التوصيل الكهربائي في هذه الفلزات . وعموماً يقل التوصيل الكهربائي في الموصلات عند تسخينها إلى درجات حرارة عالية .

#### ٢ - العوازل Insulators :

وتمتاز هذه المواد باحتوائها على حزمة مليئة بالإلكترونات وتكون الحزمة التالية لها مباشرة خالية كلها من الإلكترونات ، كما وتكون الحزمة الخالية هذه بعيدة نسبياً عن الحزمة المليئة بحيث يتعذر انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية عند تسليط مجال كهربائي اعتيادي على المادة ( الشكل ٢ ) .

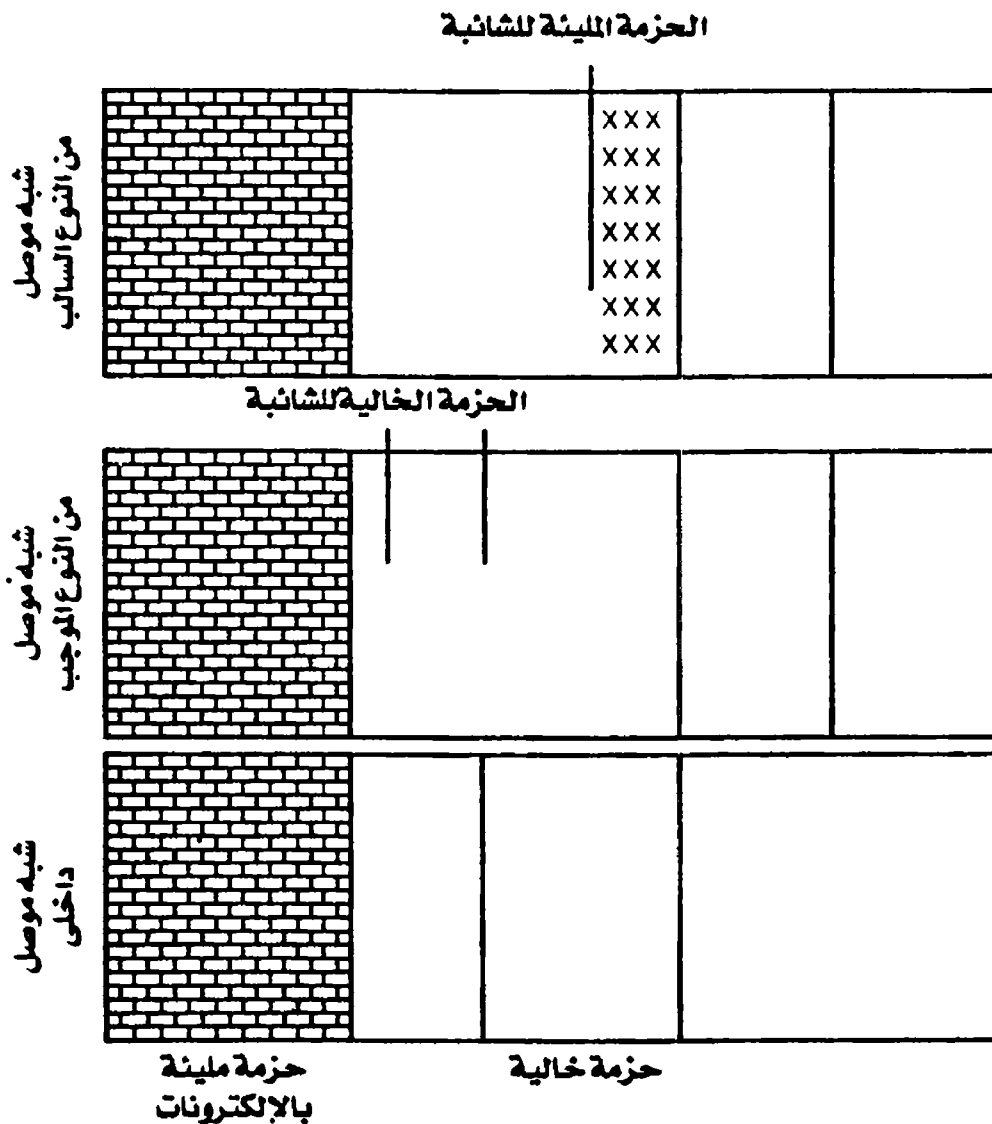


الشكل (٢) مخطط لحزم الطاقة في الموصلات والعوازل

### أشباه الموصلات Semi - Conductors :

وتشبه العوازل من حيث بناء وترتيب حزم الطاقة إلا أن فرق الطاقة بين الحزمتين المليئة والخالية المتجاورتين يكون صغيراً بحيث يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة إلى الحزمة الخالية بتأثير الحرارة أو الضوء الممتص من قبل المادة . ومن أمثلة هذه المواد السليكون والقصدير ، وتدعى هذه المواد بـ « أشباه الموصلات الداخلية » (In- trinsic Semi - Conductors) . ويزداد التوصيل الكهربائي لأشباه الموصلات عند تسخينها إلى درجات الحرارة العالية ويفاد من هذه الظاهرة في تحويل المواد العازلة إلى موصلة عند صناعة بعض الأجهزة الإلكترونية ( الشكل ٣ ) .

وتتحول بعض المواد العازلة إلى شبه موصلة وذلك عند إضافة مقادير ضئيلة جداً من بعض المواد ، التي تدعى بالشوائب (Impurities) إليها . ويكون للشوائب المضافة تأثيران :

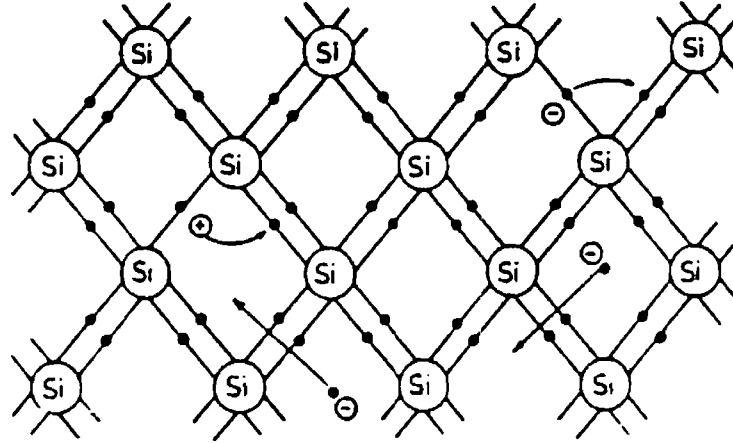


الشكل (٢) مخططات تعبير عن أنواع أشباه الموصلات

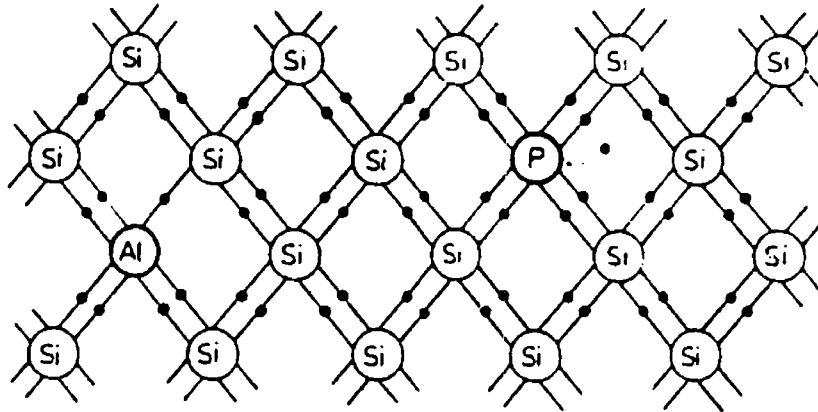
( أ ) تجهيز المادة العازلة بمستوى طاقة خال من الإلكترونات ، ويكون موقع هذا المستوى قريباً جداً من الحزمة المليئة للمادة العازلة ، وبذلك يسهل انتقال الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى المستوى الخالي للمادة الشائبة وذلك عند امتصاص المادة العازلة لمقدار مناسب من الحرارة أو الضوء . وبعد انتقال بعض الإلكترونات من الحزمة المليئة للمادة العازلة إلى الحزمة الخالية للمادة الشائبة تنشأ فراغات في الحزمة المليئة للمادة العازلة ، ويكون لهذه الفراغات تأثير شحنات موجبة ، ويسمى كل فراغ موجب بالثقب الموجب (Positive Hole) . وتحرك الثقوب الموجبة هذه عند تسليط مجال كهربائي على المادة العازلة ، ويتولد من جراء هذه الحركة تيار كهربائي ، وتدعى مثل هذه المواد بـ « أشباه الموصلات الموجبة » (p-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف P إلى الموجب (Pos-itive) ومن أمثلة هذه المواد الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة شوائب كالألومنيوم أو البورون إليه .

( ب ) أو يحدث أن يكون المستوى المملوء بالإلكترونات للمادة الشائبة قريباً من الحزمة الخالية للمادة العازلة ، ويسهل عندئذ انتقال الإلكترونات من المادة الشائبة إلى الحزمة الخالية للمادة العازلة نتيجة امتصاص الضوء أو الحرارة . ويتولد من انتقال الإلكترونات بهذا الشكل ، والحركة الموجهة لهذه الإلكترونات عند تسليط مجال كهربائي عليها ، تيار كهربائي في المادة العازلة وتدعى هذه المواد بـ « أشباه الموصلات السالبة » (n-type Semi - Conductors) حيث يشير الحرف n إلى السالب (negative) وتظهر خواص كهربائية في الجرمانيوم أو السليكون عند إضافة الفسفور أو الزرنيخ إليهما ( الشكل ٣ - أ ) .

تمتاز العناصر الانتقالية بامتلاكها حزم طاقة من نوع d غير مشبعة تماماً بالإلكترونات ، وتدعى المستويات الخالية من نوع d في الحزمة بثقوب في حزمة d . وتعزى الخواص البارامغناطيسية والفيرومغناطيسية للعناصر الانتقالية إلى الإلكترونات الفردية الموجودة في مستويات d . وتعمل هذه العناصر على ازدواج الإلكترونات المنفردة فيها عن طريق الارتباط بالإلكترونات من نوع S أو p للمواد التي تعاني إمتزازاً على العناصر الانتقالية . كما يمكن إشباع الثقوب في حزمة d من خلال تكوين سبائك من فلزين أو أكثر .



التوصيل الكهربائي من جراء حركة الإلكترونات والثقوب في السليكون



الشكل ( ٢ - ب ) ادخال ثقوب في السليكون وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الثالثة ( مثل Al ) ، أو بإدخال إلكترونات وذلك بإضافة شائبة من المجموعة الخامسة ( مثل P )

### دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي :

لغرض اظهار دور العيوب البلورية في الفعل الحفزي لابد من التطرق ولو بإيجاز إلى أهم أنواع العيوب البلورية (Crystal Defects) . المعروف أن المواد الصلبة تمتاز بالخاصية البلورية . وتمتلك البلورة الصلبة أقصى حالة من النظام والترتيب في درجة الصفر المطلق وذلك حسب مفهوم القانون الثالث للثيرموديناميك ، حيث من المتوقع أن تحتل كل ذرة أو أيون في البلورة موقعاً طبيعياً ضمن الهيكل البلوري للمادة

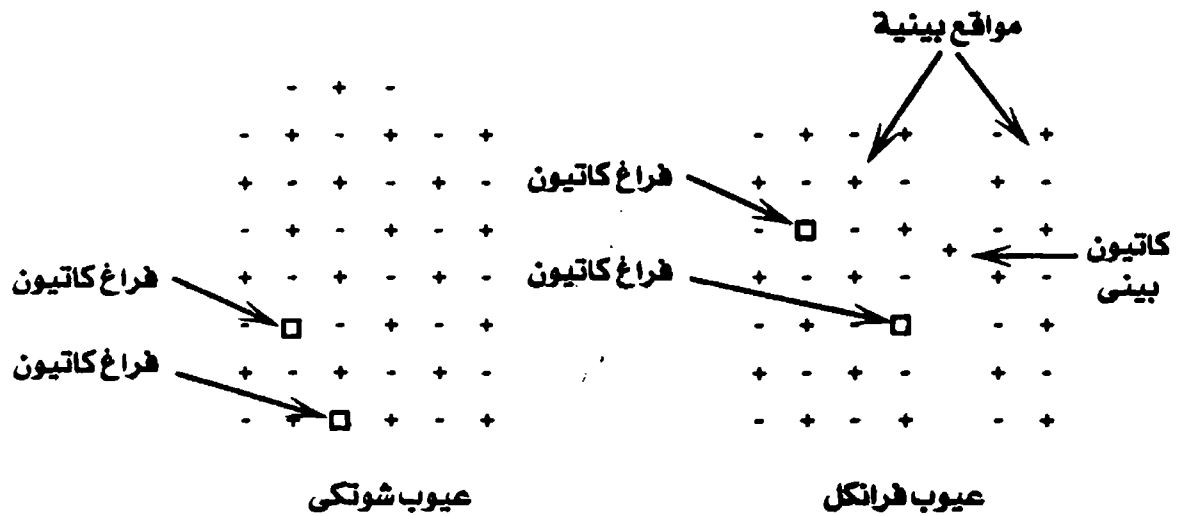
الصلبة وبذلك تكون طاقة الذرة أو الأيون في أقل وضع . وبارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر المطلق تبدأ العيوب البلورية بالظهور والإزدياد . وفيما يلي أهم العيوب البلورية المعروفة في الحالة الصلبة :

#### ١ - عيوب فرانكل Frankel Defects :

وتتصف بها البلورات الأيونية عادة ، وتشتمل البلورة الأيونية عندئذ على كاتيونات مزاحة من مواقعها الطبيعية في البلورة إلى مواقع بينية (Interstitial Positions) تاركة وراءها فراغات (Vacancies) . ويمكن للكاتيونات البينية (Interstitial Cations) التنقل داخل الهيكل البلوري من مواقع معينة إلى أخرى ، وتقترب هذه الحركة عندئذ بانتقال الفراغات الخاصة بها إلى مواقع جديدة ضمن الهيكل البلوري للمادة الصلبة . وتساعد هذه العمليات على نقل الكاتيونات من أى موقع ضمن الهيكل البلوري إلى سطح البلورة كي تلعب دوراً في الفعل الحفزي أو في عملية الإمتزاز أو التفاعل الكيميائي ( الشكل ٤ ) .

#### ٢ - عيوب شوتكي Schottky Defects :

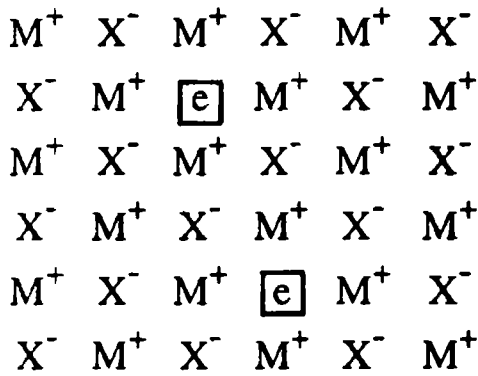
وهذه العيوب خاصة أيضاً بالبلورات الأيونية ، حيث تشتمل البلورة الأيونية على فراغات نتيجة انتقال أزواج من الكاتيونات والأنيونات من مواقعها الطبيعية ضمن الهيكل البلوري إلى السطوح الداخلية أو الخارجية للبلورة . وتساعد مثل هذه العملية في نقل الكاتيونات والأنيونات من باطن البلورة إلى السطح كي تساهم في الفعل الحفزي ( الشكل ٤ ) .



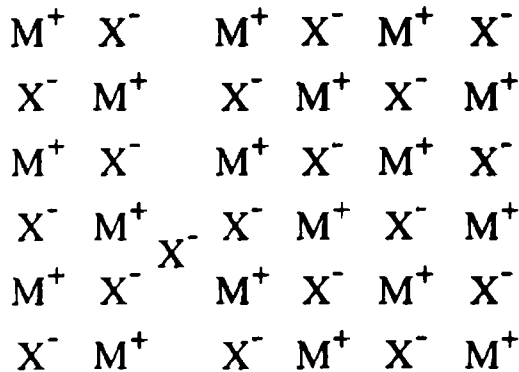
الشكل (٤) مخطط لبلورتين أيونيتين تشتملان إما على عيوب فرانكل أو عيوب شوتكي

٣ - وهناك مواد صلبة بللورية تضم زيادة قليلة من الكاتيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الأنيونات الموجودة في البللورة كهربائياً وتكون هذه الزيادة إما على هيئة كاتيونات بينية (Interstitial Cations) أو نتيجة لوجود فراغات أنيونية (Anion Vacancies). ويحدث التعادل الكهربائي في البللورة في البللورة أما من خلال الكترولونات تنقيد بجوار الكاتيونات البينية أو بواسطة الكترولونات مقيدة بالفراغات الأنيونية (الشكل ٥).

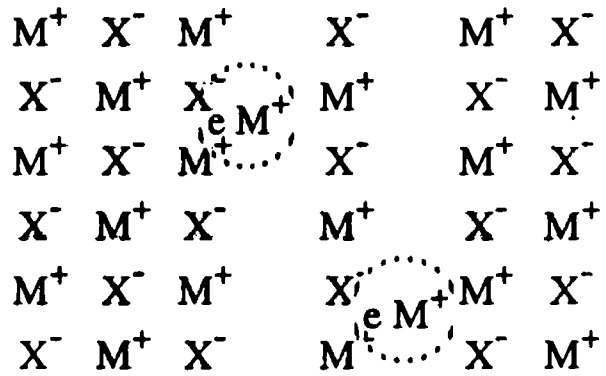
وقد تضم البللورة الأيونية زيادة قليلة من الأنيونات على الكمية اللازمة لمعادلة الكاتيونات كهربائياً. وتكون هذه الزيادة إما على شكل أنيونات بينية (Interstitial Anions) أو نتيجة وجود نقص في كمية الكاتيونات البللورية. ويتم التعادل الكهربائي في البللورة عادة إما من خلال ارتباط بعض الكاتيونات المجاورة للأنيونات البينية أو المجاورة لفراغات الكاتيونات بثقوب موجبة (Positive Holes) (الشكل ٥).



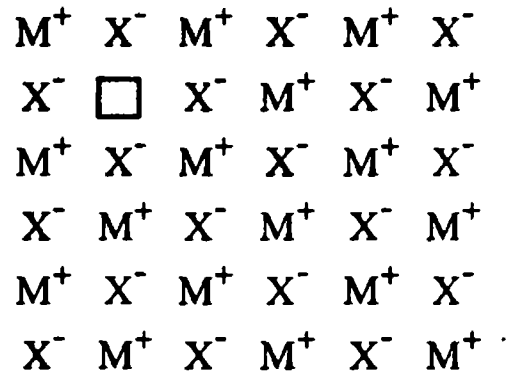
مركب فيه زيادة من الفلز بسبب  
وجود فراغات أنيونية في المركب



مركب فيه زيادة من المكون  $X^-$  السالب كهربائياً  
(مثل الهالوجين والأكسجين والكبريت بسبب  
وجود أنيونات بينية في المركب)



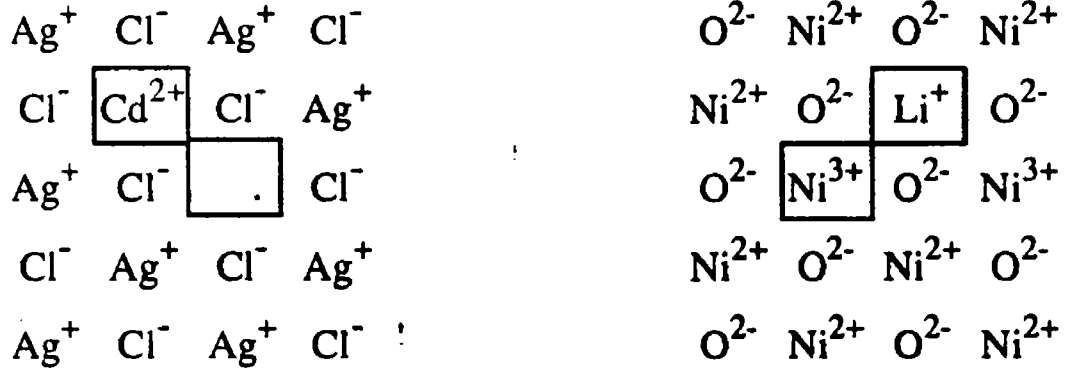
مركب فيه زيادة من الفلز بسبب  
زيادة من الكيتونية البينية



مركب فيه زيادة من  $X^-$  بسبب  
وجود فراغات كاتيونية فيه

الشكل (٥) أنماط من عيوب بللورية. يشير M إلى الفلز و X إلى اللافلز و  $\square$  إلى فراغ كاتيونى و  $\boxed{e}$  إلى فراغ أنيونى يتمسك بالكترولون و  $M^{2+}$  إلى أيون الفلز الأحادى مع ثقب موجب

٤ - وقد تشتمل البللورة الصلبة على ذرات أو أيونات غريبة (Foreign Atoms or Ions) تحتل مواقع طبيعية للذرات . أو الأيونات الأصلية ، مثال ذلك بللورة كلوريد الفضة التي تحتوى على شواذب الكادميوم ، وبللورة أو أكسيد النيكل المحتوية لشوائب الليثيوم أو شوائب من كاتيونات النيكل الثلاثية التكافؤ ( الشكل ٦ ) .



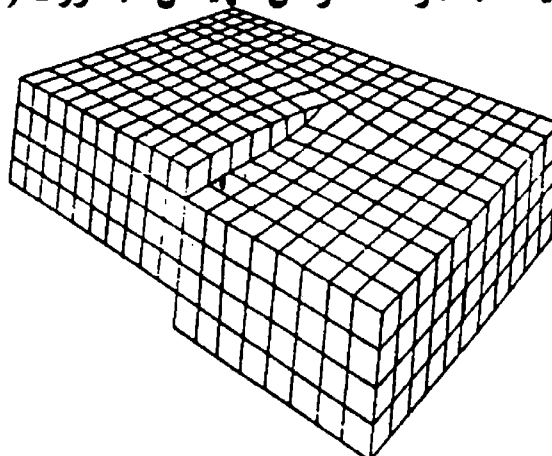
كلوريد الفضة ويمثل فيه أيون الكادميوم  
موقعاً هي البلورة مع إحداث فراغ لغرض  
التعادل الكهربائي

أكسيد النيكل حيث يحتل أيون الليثيوم  
موقعاً طبيعياً مسبباً وجود أيون نيكل  
بعدد أكبر من الشحنات (  $\text{Ni}^{3+}$  )

الشكل (٦)

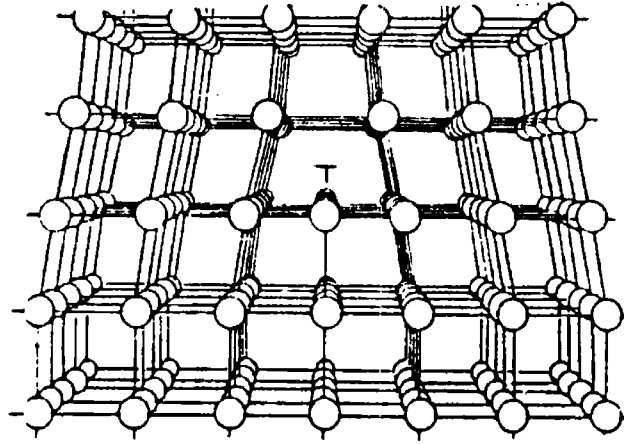
٥ - تنخلع مجموعة كبيرة من ذرات بللورة ما عن مواقعها الطبيعية عند تعرض البللورة إلى تأثيرات قوة خارجية . وتظهر في البللورة نتيجة لهذه العملية مجموعة من الذرات تمتد مسافة قصيرة ضمن الهيكل البللورى وينتج عن ذلك تشوه في ابعاد البللورة ومواقع الذرات فيها . والانخلع (Dislocation) يؤدي عادة إلى ظهور الفراغات والذرات البنية في البللورة . وهناك نوعان من الانخلع :

( أ ) الانخلع اللولبى Screw Dislocation : وينتج عن حركة جزء من البللورة مسافة معينة قياساً بالجزء الآخر من الهيكل البللورى ( الشكل ٧ ) .



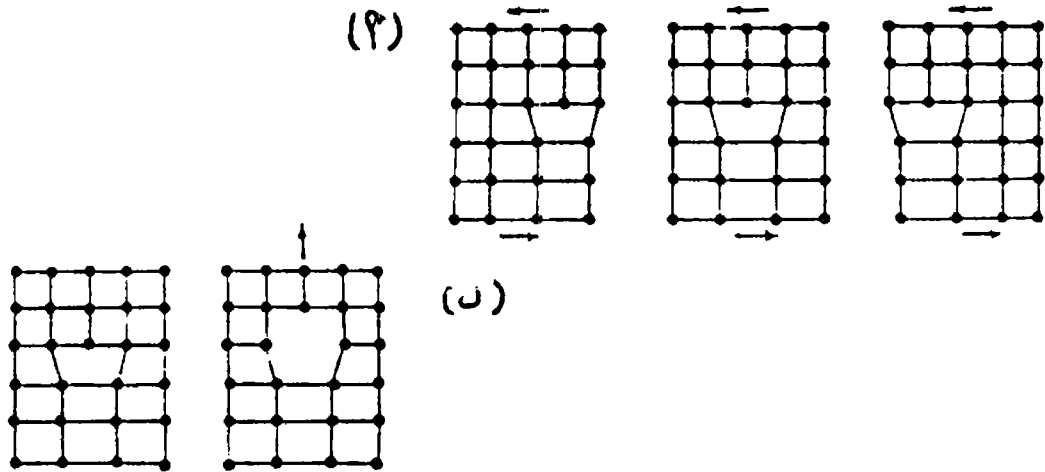
الشكل (٧) مخطط لانخلع لولبى في بلورة صلبة

(ب) انخلاع الحافة Edge Dislocation ، وتشتمل البلورة عندئذ على زيادة نصف مستوى من الذرات البلورية ضمن هيكل البلورة ( الشكل ٨ ) . ويمكن لهذه الذرات الإضافية الحركة باتجاه معين ، وتساعد هذه الحركة على نقل بعض ذرات المادة من داخل الهيكل البلوري إلى السطح لتلعب دوراً في الإمتزاز أو التفاعل الكيميائي ( الشكل ٩ ) .



الشكل (٨) مخطط لانخلاع الحافة في بلورة صلبة

المواد الصلبة من النوعين المشار إليهما في الفقرتين (٣) و (٤) سابقاً تكون عادة أشباه موصلات ولقد وجد أن الإلكترونات التي تساعد على التعادل الكهربائي في الأكاسيد الفلزية المشتملة على زيادة من الفلز تنقيد عادة بالقرب من الكاتيونات الفلزية البينية أو في الفراغات الأنيونية نفسها ، وتمثل مثل هذه الأكاسيد أشباه موصلات من النوع السالب (n-type) . أما في الأكاسيد الفلزية التي تحتوي على زيادة من الأوكسجين فإن الفراغات الكاتيونية أو الأنيونات البينية تمثل مستويات الشوائب (Impurity Levels) مما يجعل هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة (p-type) .

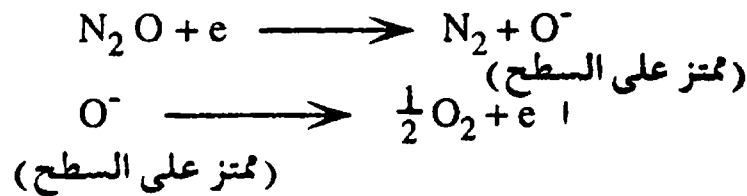


الشكل (٩)



وتتميز العوامل الحافزة الفعالة بوجود عيوب بللورية في هياكلها البللورية ، وتلعب هذه العيوب البللورية دوراً مهماً في فعلها الحافز . وخاصة تلك العوامل الحفازة المحضرة باختزال الأكاسيد الفلزية أو الكبريتيدات الفلزية أو بعض الأملاح الفلزية ، ويتحول الكاتيون الفلزى بنتيجة الاختزال إلى حالة تأكسد أدنى ، وقد تؤدي عملية الاختزال إلى تحرر الفلز نفسه بحالة حرة . وأن تكوين حالات أدنى للتأكسد هو أكثر شيوعاً وأهمية بالنسبة للفعل الحفزي . وتدل نتائج التحليل الكيميائي الدقيق للمواد المحضرة بعملية الاختزال على وجود عيوب بللورية في هذه المواد نتيجة الزيادة من الكاتيونات الفلزية المتكونة فيها .

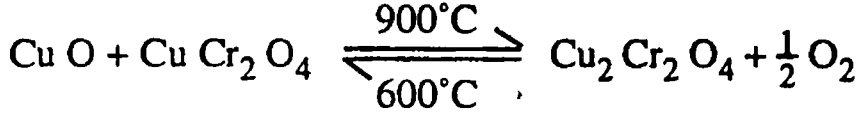
يلعب التركيب الكيميائي دوراً مهماً في الفعل الحفزي . حيث يجرى تفكك أو أكسيد النتروز إلى نتروجين وأوكسجين على سطح أكاسيد النحاسوز  $\text{Cu}_2\text{O}$  والنيكل  $\text{NiO}$  بفعالية كبيرة بإعتبار هذه الأكاسيد أشباه موصلات موجبة . وكانت فعالية أو أكسيد الخارصين  $\text{ZnO}$  ، وهو شبه موصل سالب ، قليلة أو معدومة في عملية التفكك ، بينما أظهر أو أكسيد المغنسيوم  $\text{MgO}$  فعالية معتدلة لكونه مادة عازلة . وتأتي الفعالية الكبيرة لأكاسيد النحاسوز والنيكل من جراء قدرتها على تجهيز جزيئات  $\text{N}_2\text{O}$  التي تعاني الإمتزاز على سطح الأوكسيد بالإلكترونات وفق المعادلة :



ولقد استعملت طرق مختلفة لدراسة تركيب العامل الحافز ولتمييز أنواع العيوب البللورية الموجودة فيه . فقد أثبتت دراسة العوامل الحافزة بالأشعة السينية كونها مواداً بللورية رغم احتوائها على عيوب بللورية . وقد ساعدت الدراسة بالأشعة السينية على تمييز الأطوار المختلفة في المادة الحفازة وعلى تقدير المسافة بين الذرات أو الأيونات الموجودة في الهيكل البللوري ، كما وأصبح بالإمكان تقدير حجوم البللورات الموجودة في المادة الصلبة .

أثبتت دراسة العامل الحافز كروميت النحاس بفعل الأشعة السينية على احتواء المادة على خليط من النحاس وأوكسيد النحاس مع كروميت النحاسوز أو النحاسيك . ويتم تحضير هذا العامل الحافز بخلط محاليل أملاح النحاس مع كرومات الأمونيوم ،

ويكون تركيب الراسب الأولي  $\text{Cu (OH) NH}_4 \text{CrO}_4$  الذى يتحول فى درجات الحرارة المنخفضة إلى  $\text{CuO}$  و  $\text{Cu Cr}_2 \text{O}_4$  . وعند استعماله كعامل حافظ لأغراض تفاعلات الهدرجة فإنه يعانى اختزالاً جزئياً أو كلياً إلى النحاس و  $\text{Cr}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_4$  . وبإعادة الفعالية إليه فى الهواء بدرجات الحرارة العالية فإنه يحدث التحول التالى :



تستعمل طريقة الحيود الإلكتروني (Electron Diffraction) لدراسة سطح وتركيب العامل الحافز . والطريقة شبيهة إلى حد كبير بحيود الأشعة السينية إلا أن الحزمة الإلكترونية المستعملة فى هذه الدراسة تستطيع الاختراق إلى عمق يتراوح من 5 إلى ألف ذرة فقط ، وبذا يصبح بالإمكان دراسة طبقات السطح للعامل الحافز وكذلك دراسة الأغشية الرقيقة التى تتكون على سطحه من جراء عملية الإمتزاز .

ويجرى استعمال المجهر الإلكتروني (Electron Microscope) لدراسة مقاطع رقيقة من العامل الحافز ، ويمكن بواسطة هذا المجهر دراسة بعض أنواع الشقوق (Cracks) والمسامات (Pores) فى العوامل الحفازة . كما واستعملت قياسات التوصيل الكهربائى فى دراسة سطوح العوامل الحفازة كالأكاسيد والكبريتيدات وكذلك فى دراسة التفاعلات التى تحدث على السطوح . وتفيد الدراسات المغناطيسية فى زيادة معلوماتنا عن حالة التكافؤ والظروف الذرية للعامل الحافز . وقد جرى تطبيق هذه الدراسات على العديد من الأكاسيد الفلزية التى تتصف بالبارامغناطيسية . كما واستعمل مجهر الإنبعاث المجالى (Field Emission Microscope) لدراسة البلورات المنفردة ودور المستويات البلورية فى عمليات الإمتزاز والفعل الحافز .

ويتم قياس المساحة السطحية الفعلية للعوامل الحفازة بطريقة الإمتزاز الطبيعى لبعض الغازات كالتروجين والكربتون والزينون على سطوحها . ومن المهم بمكان التعرف على طبيعة المسامات والشقوق الموجودة فى العامل الحافز . فعندما يتم إمتزاز غاز ما على سطح مادة صلبة مسامية فإن سمك طبقة الإمتزاز يتوقف على ضغط الغاز . وبزيادة ضغط الغاز يتم الوصول إلى حالة تمتلئ عندها المسامات الصغيرة بالغاز المسال نتيجة تكثف الغاز فى المسامات . وبافتراض أن  $R_K$  يعبر عن نصف قطر المسام

التي تمتلىء بالسائل عند الضغط النسبي  $P/P_0$  بإعتبار  $P$  ضغط الغاز عند امتلاء المسام بالغاز المسال و  $P_0$  ضغط البخار المشبع وتكون المعادلة هي :

$$R_k = d - \frac{2 \gamma v}{RT \ln P/P_0} \quad (1)$$

حيث  $d$  سمك طبقة الغاز المكثف على السطح ،  $\gamma$  الشد السطحي للغاز ،  $v$  الحجم المولي للسائل الناتج من التكثيف . يلاحظ في الشكل ( ١٠ ) تغير قيم  $R_k$  تبعاً لزيادة قيم  $P/P_0$  .



الشكل (١٠) تغير قيم  $R_k$  مع تغير  $P/P_0$

كما ويمكن الحصول على معدل نصف قطر المسام  $r_0$  بدلالة المساحة السطحية  $S$  للمادة الصلبة و  $V_s$  الحجم الكلي للمسامات باستعمال المعادلة :

$$r_0 = \frac{2v_s}{S} \quad (2)$$

### العامل الإلكتروني في الفعل الحفزي :

يحدث التفاعل الكيميائي المشتمل على عامل حفاز وفق الخطوات التالية :

- ١ - الإمتزاز الكيميائي للمواد المتفاعلة على سطح العامل الحفاز .
- ٢ - حدوث تفاعل بين المعقدات المتكونة على السطح .
- ٣ - ابتزاز (Dwsorption) نواتج التفاعل وابتعادها عن سطح العامل الحفاز .

وتتحدد سرعة التفاعل في أغلب الأحيان بدلالة السرعة التي تتكون بها المعقدات الكيميائية على سطح العامل الحفاز ، وترتبط هذه المعقدات بالسطح من خلال روابط تساهمية أو أيونية ، ولذا فإن نظرية تكوين هذه الروابط تعتبر مهمة من أجل فهم الفعالية النوعية للعامل الحفاز . أن تكوين المعقد الكيميائي على سطح ينتج من جراء انتقال إلكترونات ، وتكون عندئذ أيونات موجبة أو سالبة على السطح . وطبيعي أن يعتمد مثل هذا الانتقال الإلكتروني على السالبية الكهربائية (Electronegativity) لكل من السطح والدقائق التي تعاني الإمتزاز عليه ، ولغرض تكوين أيونات موجبة

على سطح عامل حافز فلزى لابد أن تكون دالة الشغل للسطح الفلزى كبيرة ، وأن يتوفر عدد من مستويات الطاقة الخالية للدقائق التى تعانى الإمتزاز . كما ولا بد أن تكون طاقات المستويات الخالية للدقائق أعلى من طاقة فيرمى للفلز . ويؤدى استمرار امتزاز الدقائق على سطح الفلز إلى زيادة ارتفاع مستوى فيرمى . أما تكوين أيونات سالبة على سطح عامل حافز فلزى فإنه يستوجب كون مستوى فيرمى للفلز منخفضاً ، ووجود عدد من مستويات الطاقة للدقائق التى تعانى الإمتزاز والمليئة بالإلكترونات . ولا بد أن تكون هذه المستويات قريبة من قمة مستوى فيرمى .

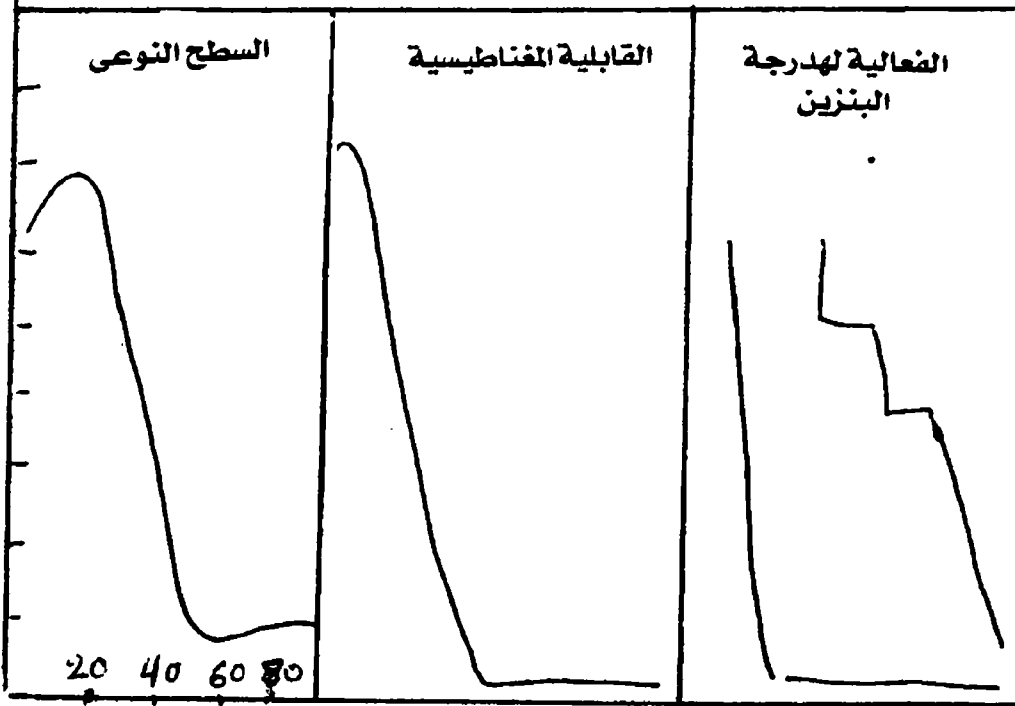
تتكون روابط تساهمية قوية عندما يحدث تداخل قوى بين دوال الموجة الإلكترونية (Electron Wave Functions) للعامل الحافز والدقائق التى تعانى الإمتزاز عليه . ويصبح هذا التداخل والإلتحام على أشده عند وجود مستويات من نوع d خالية بصورة كلية أو جزئية بالقرب من مستوى فيرمى . وتكون كثافة مستويات d أقصاها فى فلزات النيكل والبلاديوم والبلاتين مما يشجع تكوين روابط تساهمية قوية مع هذه الفلزات .

إن الارتباط القوى للمعقدات بسطح معين يقلل من الفعل الحفزى لأن سطح العامل الحافز يصبح مغطى كلياً بالدقائق الممتزة ، وأن سرعة التفاعل تتوقف عندئذ على سرعة ابتزاز وتحرر نواتج التفاعل من السطح ، والفعل الحفزى الجيد يتطلب تكوين روابط معتدلة القوة على السطح ، إذ أن التغير فى مستوى فيرمى مع زيادة تغطية السطح بالدقائق الممتزة تحت هذه الظروف يسمح ببلوغ المنظومة إلى الحالة التى يتم فيها الإمتزاز والابتزاز معا بسرعة معقولة .

ويأتى الدليل التجريبي على أهمية العامل الإلكتروني فى الفعل الحفزى من دراسة فعالية سلسلة من السبائك الثنائية التكوين . فقد درست المساحة السطحية والقابلية المغناطيسية والقدرة على هدرجة البنزين فى الطور السائل عند ضغط ٢٥٠ جو لسلسلة من سبائك النيكل مع النحاس كما فى الشكل ( ١١ ) . ف لوحظ تناقص المساحة السطحية للسبيكة بازدياد محتوى السبيكة من النحاس ، وعندما احتوت السبيكة على ٤٠ ٪ من النحاس قلت مساحتها السطحية إلى ٤٠ ٪ من المساحة الأصلية للنيكل ، كما وأن القابلية المغناطيسية هى الأخرى قد قلت بدرجة محسوسة

عند بلوغ هذا التركيب . أما الفعل الحفزي في هدرجة البنزين فإنه هو الآخر أخذ بالتناقص حتى اختفت الفعالية كلياً عند تركيب ٤٠ ٪ من النحاس في السبيكة .

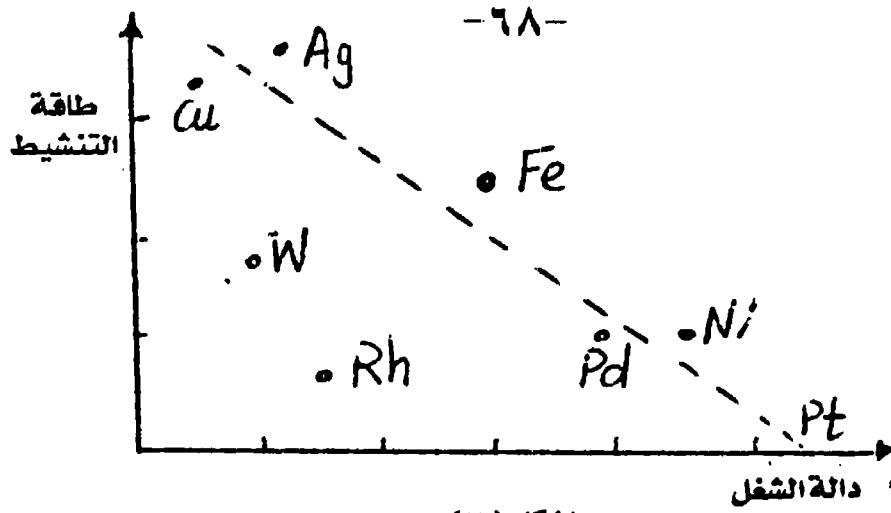
وتدل هذه النتائج على أن الفعل الحفزي للنikkel يقل مع امتلاء الثقوب في حزمة d من قبل إلكترونات التكافؤ للنحاس المضاف .



محتوى السبيكة من النحاس ٪

الشكل (١١)

تمت دراسة التفاعل بين الأمونيا والديوتيريوم على الرقوق ( الأغشية ) الفلزية المحضرة بالتبخير لعدد من العناصر الفلزية . ودلت حركيات التفاعلات التي جرت على الرقوق على تقارب شديد لقيم عامل التردد (Frequency Factor) في معادلة السرعة باستثناء القيمة الناتجة من رق التنجستن . وكانت الاختلافات في فعاليات الفلزات ناجمة عن تباين قيم طاقات التنشيط التي تراوحت قيمها من ٢١ كيلو جول للمول على البلاتين إلى ٥٧ كيلو جول للمول على الفضة . ولا يوجد ارتباط واضح بين طاقة التنشيط والتركيب البللوري ، ولكن العلاقة بين قيم طاقة التنشيط للتفاعل ودوال الشغل كانت كما في الشكل (١٢) . والملاحظ في هذا الشكل أن طاقة التنشيط كانت منخفضة بالنسبة للفلزات التي تمتاز بدوال شغل عالية مع استثناء التنجستن والروديوم . وفسرت هذه العلاقة على أساس حدوث تفاعل التبادل بين الأمونيا والديوتيريوم من خلال تكوين أيونات الأمونيوم على السطح .



ويمكن دراسة أهمية العامل الإلكتروني للأكاسيد في الفعل الحفزي بطريقتين :

١ - دراسة تفاعل معين على سطح عدد من الأكاسيد . والتفاعل الذى يتم اختياره لهذا الغرض يجب أن يكون من النوع الذى تشتمل الخطوة المقررة للسرعة فيه على انتقال الإلكترونات .

٢ - دراسة تفاعل معين على أكسيد واحد ومن ثم تغيير فعالية الأكسيد من خلال ادخال عيوب بلورية فيه ، ومن ثم دراسة تغيرات الفعالية والخواص الكهربائية بعد ادخال تلك العيوب .

وقد عللت تغيرات الفعالية للأكاسيد على اعتبار أن الخطوة المقررة للتفاعل تشتمل على تكوين معقد أيونى على سطح العامل الحافز . فإذا كان المعقد مشحوناً بشحنة سالبة فإن سرعة تكوينه لا بد أن تبلغ أقصاها على الأكاسيد شبه الموصلة من النوع السالب . ويجب أن تزداد السرعة من جراء دخول كاتيونات بتكافؤات عالية داخل الهيكل البلورى للأوكسيد وما يترتب على ذلك من زيادة عدد الإلكترونات الحرة فيه . أما المعقد الموجب الشحنة فإنه يتكون بسرعة أكبر على الأكاسيد شبه الموصلة الموجبة .

### هندسة سطح العامل الحافز والفعل الحفزي :

تلعب هندسة سطح العامل الحافز دوراً مهماً فى الفعل الحافز وقد نادى العالم الكيميائى تايلر Tyler عام ١٩٢٥ بفكرة المراكز الفعالة (Active Centers) كنتيجة لقناعته بعدم تجانس سطح العامل الحافز وتباين الفعل الحفزي لذرات السطح . والمراكز الفعالة تمثل تلك المواقع على سطح العامل الحافز التى تمتاز بفعالية حفزية

عالية . وتكون الذرات فى هذه المراكز مرتبطة عادة ارتباطاً ضعيفاً بهيكل العامل الحافز ، كما وتكون روابط التكافؤ لهذه الذرات غير مشبعة .

يمكن تمييز أنواع من العيوب البلورية على سطح العامل الحافز منها :

١ - الذرات التى تقع عند الحافات (Edge Atoms) والأركان (Corner Atoms) تكون أقل ارتباطاً بالهيكل البلورى من الذرات الاعتيادية للسطح .

٢ - الذرات الواقعة عند السلالم (Steps) تمثل مواقع ضعيفة الارتباط بسطح العامل الحافز .

٣ - الذرات التى تمثل مواقع الانخلاع (Dislocation) على سطح العامل الحافز تكون ضعيفة الارتباط بالسطح .

٤ - وجود الشوائب على السطح يؤدي إلى ظهور مراكز متباينة القوة فى ارتباطها بالسطح .

٥ - العامل الحافز المركب يشتمل على مراكز متباينة .

وهناك نوعان من المراكز على سطح الأكاسيد الفلزية . وتختلف مواقع أنيونات الأوكسجين فى شدة ارتباطها عن مواقع كاتيونات الفلز .

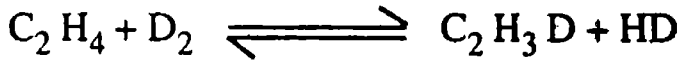
وتوجد دلائل كثيرة لدعم فكرة المراكز الفعالة منها :

( أ ) تقل حرارة الإمتزاز عادة على سطح أية مادة صلبة مع ازدياد كمية الإمتزاز على السطح . ويعتبر هذا دليلاً كافياً على عدم تجانس المراكز السطحية وتباين قدرتها الإمتزازية . فالإمتزاز الذى يحدث على سطح معين خال من مادة ممتزة يكون شديداً ومصحوباً بتغير كبير فى الحرارة . أما الإمتزاز التالى فإنه يحدث على سطح مغطى بصورة جزئية بالدقائق الممتزة ولذا فإنه يشتمل على تغير حرارى أقل وأنه يحدث على مراكز أقل فعالية من المراكز التى يحدث عليها الإمتزاز أول الأمر .

( ب ) عند تعريض العامل الحافز إلى الحرارة فإنه يحدث تغير قليل فى مساحته السطحية ومع ذلك فإن التغير فى الفعل الحفزى يكون كبيراً وملحوظاً . فالحرارة المؤثرة فى العامل الحافز تعمل على تغيير مساحات الشقوق والمسامات

بالإضافة إلى تأثيراتها على مواقع الذرات والأيونات وتقليلها للعيوب البلورية على سطح العامل الحافز .

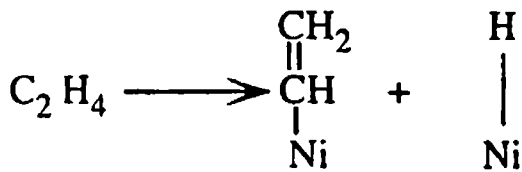
(ج) عند إضافة كمية قليلة من مادة سمية إلى سطح عامل حافز يحدث نقصان كبير في الفعل الحفزي . والمعروف أن المادة السمية تعاني امتزازاً قوياً على المواد الفعالة فتبطل عمل العامل الحافز ، ومن الأمثلة على تسمم المراكز الفعالة للعامل الحافز السليكا - ألومينا عند إضافة آثار من بعض القواعد العضوية (كالكوينولين) إليه . وأن لكيفية ارتباط الجزيئات أو الدقائق الممتزة أو الناتجة من التفكك أهمية خاصة في الفعل الحفزي ، ويمكن توضيح هذه الفكرة بدلالة تفاعل تبادل الأوليفينات مع الديوتيريوم على سطح العامل الحافز من فلز النيكل :



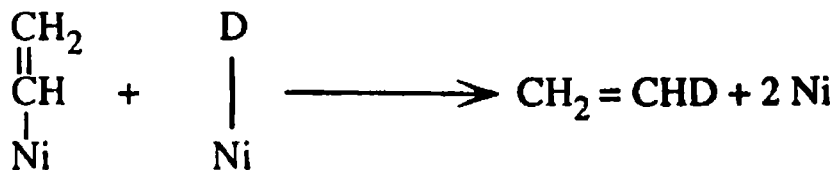
واقترحت ميكانيكتان لتفسير حدوث هذا التفاعل :

١ - امتزاز جزيئية الإثيلين على ذرتين متجاورتين من سطح النيكل بعد انفتاح الرابطة المزدوجة في الإثيلين الممتز ، ثم يحدث تفاعل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على السطح لتكوين ناتج إثيليني يشتمل على ذرة واحدة من الديوتيريوم ( $C_2H_3D$ ) الذي يرتبط بذرة نيكل واحدة على السطح . ويمكن للجزيئية الممتزة هذه أن تفقد ذرة هيدروجين بينما تبقى بقية الجزيئية المشتملة على الديوتيريوم مرتبطة بالسطح لتعيد الكرة ثانية وذلك بالتفاعل مع ذرة ديوتيريوم مجاورة وتكرين جزيئية إثيلين تشتمل على ذرتين من الديوتيريوم .

٢ - والاحتمال الآخر هو ارتباط جزيئية الإثيلين بذرة واحدة من سطح النيكل كما في :



ثم يحدث التبادل مع ذرة ديوتيريوم ممتزة على النحو التالي :



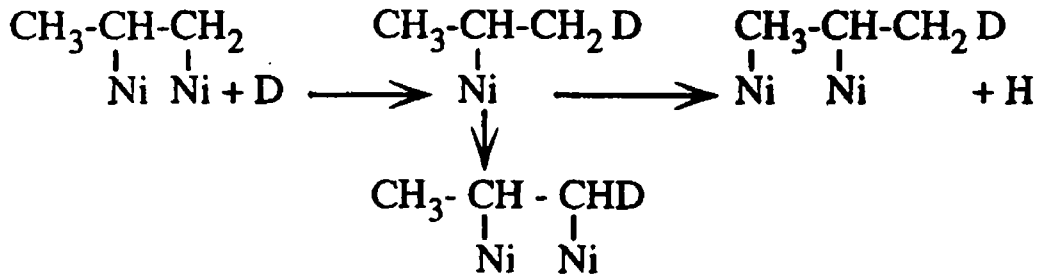


وهذا الاحتمال أضعف بكثير من الميكانيكية المقترحة في ( ١ ) .

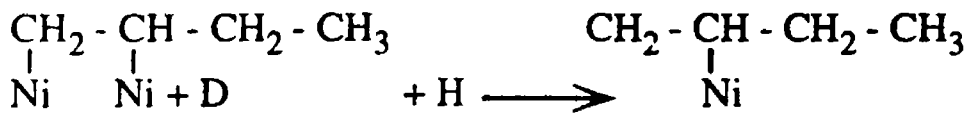
ويمكن التحقق من صحة الميكانيكية ( ١ ) من خلال عدم إمكان حدوث تبادل بين  $C_2H_4$  و  $C_2D_4$  في الظروف التي يتم عندها تبادل مع  $D_2$  . ويدل هذا على أن الهيدروكربونات الناتجة وفق هذه الميكانيكية لا تجهز ذرات H أو D . وقد دعمت هذه الحقيقة بالنتائج المستحصلة لهيدروكربونات لها أوزان حزبئية عالية . وتوضح هذه النتائج :

( أ ) بأن جميع ذرات الهيدروجين في مثل هذه الأوليفينات قادرة على التبادل مع الديوتيريوم ، حيث لا يقتصر التبادل على الذرات المجاورة للرابطة المزدوجة .

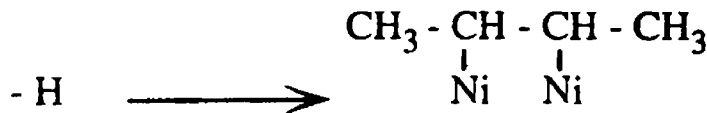
( ب ) ويحدث انتقال للرابطة مصحوباً بالتبادل فقط بوجود الهيدروجين . ويمكن توضيح ذلك مع البروبين :



ولذا فإن الجزئية الناتجة المتحررة تكون إما  $CH_3CH=CHD$  أو  $CH_3CH=CHD$  . ويمكن زيادة توضيح مرحلة انتقال الرابطة المزدوجة بالاستعانة بميكانيكية إمتزاز البيوتين ، وذلك بإضافة وفقدان ذرة هيدروجين :



( الإمتزاز للكربون ١ )



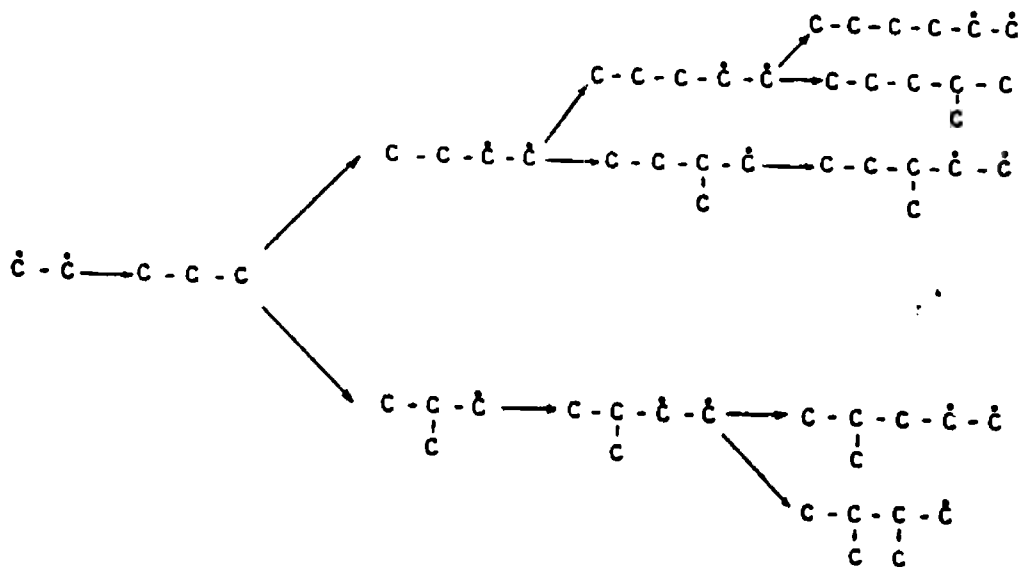
( الإمتزاز للكربون ٢ )

ترتبت أمور كثيرة ومهمة على هذه النتائج . أن لبلورة النيكل تركيب مكعب مركزي الوجه طول ضلعه ٣,٥ أنكستروم ويكون ارتباط ذرات النيكل المتجاورة ببعد ٢,٤٧ أنكستروم . فإذا كان البعد بين ذرتي الكربون في الإثيلين يساوي ١,٥٤ أنكستروم ، وكانت الرابطة Ni - C مشابهة لما في كربونيل النيكل ( أي ١,٨٢ أنكستروم )

فإن جزيئية الإثيلين الممتزة ثلاثم نفسها مع المسافة التي تفصل ذرتي النيكل المتجاورتين Ni - Ni على السطح مع حدوث تشوه طفيف في الزاوية Ni - C - C قيمتها 109°.28 في الارتباط الهرمي (Tetrahedral Bond) .

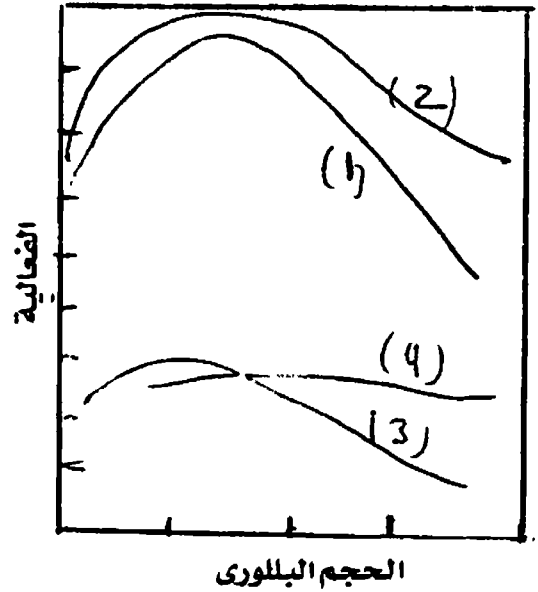
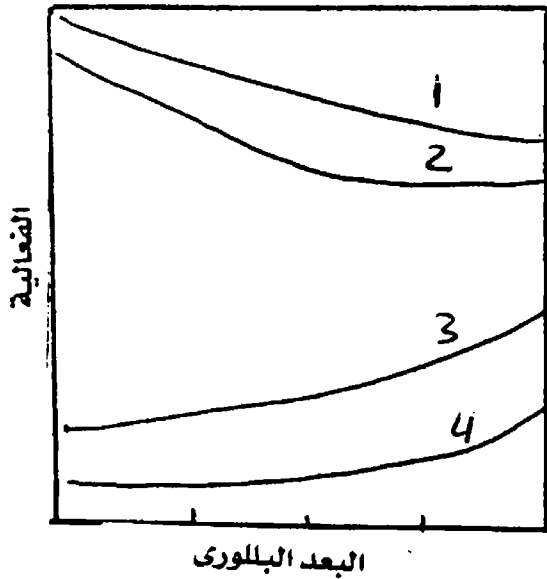
يتضح من هذا إن إمتزاز الهيدروكربونات على ذرتين متجاورتين من سطح فلز يمكن أن يتم دون أن يكون مصحوباً بتوتر محسوس على السطح وذلك إذا تراوحت المسافة بين كل ذرتين متجاورتين من ٢,٤ إلى ٢,٨ أنغستروم . وتحقق هذه الميكانيكية على سطوح النيكل والكوبالت والنحاس والبلاتين والبلاديوم ، ولذا فإن هذه الفلزات جميعها تصلح كموامل حفازة لهدرجة الأصرة الإليفينية .

ولقد وجد عند إمرار مخلوط آحادى أو أكسيد الكربون مع الهيدروجين على فلزات الكوبالت والحديد تنتج هيدروكربونات ، كحولات متنوعة بأوزان جزيئية متباينة وإن الميكانيكية الدقيقة لهذا التفاعل غير معروفة ، ولكن توزيع النتائج وحقيقة أن الأوليفينات المتكونة تشتمل على روابط مزدوجة فى الموقع ١ و ٢ تدل على النمو التدريجى لسلسلة الهيدروكربون نتيجة إضافة مجموعة -CH<sub>2</sub> أو -CHOH إلى إحدى نهايتى السلسلة . وترتبط المادة الوسطية الممتزة بالسطح من نقطتين ، والمتطلبات الهندسية لهذا الإمتزاز شبيهة بتلك المتعلقة بإمتزاز الإثيلين ، وتعرف هذه التفاعلات بعملية فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Process) ويبين الشكل (١٣) بعض تفاعلات فيشر - ترويش .



الشكل (١٣)

قام بعض الباحثين بتحضير نماذج مختلفة من العامل الحافز أو أكسيد المغنسيوم، وعينوا الحجوم البللورية لها وتمكنوا من تقدير ثوابتها البللورية مستعملين الأشعة السينية في الدراسة . كما درسوا بعد ذلك فعالية هذه النماذج بالنسبة لتفاعل تحويل البيوتانول في درجات الحرارة من ٤٠٠ إلى ٤٦٠ مئوية إلى بيوتير الألديهيد وذلك بإزالة الهيدروجين من الكحول ، ومن ثم تحويل الألديهيد إلى بيوتيلين بإزالة الماء . ويلاحظ في الشكل ( ١٤ ) تأثير الحجم البللوري للعامل الحافز على الفعل الحفزي . ويبين الشكل أن التفاعل المحتمل على إزالة الهيدروجين يفضل على الهيكل البللوري المضغوط ، أما إزالة الماء فتتم بصورة أفضل وأسرع على هيكل بللوري متمد ، وتزداد شدة التفاعل مع ارتفاع درجة الحرارة . وتدل هذه النتائج على أن ذرتي الهيدروجين المزالتين في تفاعل إزالة الهيدروجين من البيوتانول لابد أن تكونا أقرب لبعضهما البعض من ذرة الهيدروجين ومجموعة الهيدروكسيل المزالتين في تفاعل إزالة الماء من الألديهيد . وفسرت هذه النتيجة بأن تفاعل إزالة الهيدروجين يتطلب الهيكل البللوري المضغوط . أن الحجم البللوري المناسب هو حصيلة عاملين متضاربين ، وكلما قل الحجم البللوري زادت المساحة السطحية بالنسبة لوحدة الوزن . وعندما يصبح الحجم متناهياً في الصغر فإن قوى الترابط لذرات السطح تتغير إلى حد تسبب عندها نقصاً ملحوظاً في فعالية المراكز الفعالة .



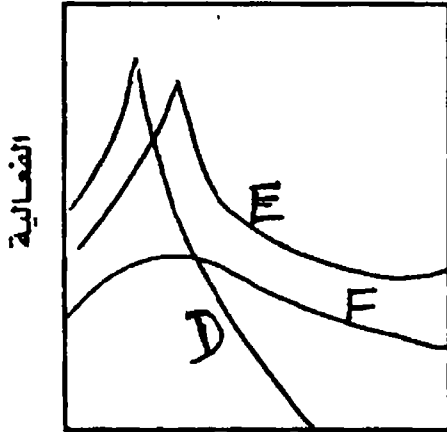
### المركبات والحوامل Promoters and Carriers

عند إضافة مادة مثل B إلى عامل حافز مثل A الذى يشتمل على مكون واحد ، تكون نواتج عديدة من جراء التغيرات التى تطرأ على طبيعة العامل الحافز من حيث الخواص الطبيعية والمتانة والمسامية وغيرها . وعند تفحص سطح العامل الحافز الجديد فإنه يمكن تمييز المساحات التالية عليه :

( أ ) مساحات خاصة بالمادة A . ( ب ) مساحات خاصة بمادة B .

( ج ) مساحات تشتمل على المادتين A و B بشكل محلول صلب أو مركب كيميائى .

تدعى المادة المضافة (B) بالمركب (Promoter) عندما تسبب الإضافة القليلة منها ( أقل من عشرة بالمائة من تكوين العامل الحافز ) إلى زيادة ملحوظة فى الفعل الحافز ، ويبين الشكل ( ١٥ ) نماذج من المركبات . وتزداد الفعالية فى هذه المواد إلى الحد الأقصى عند بلوغ تركيز معين ( تركيز حرج ) من المركب فى العامل الحافز ، ثم تقل فعالية العامل الحافز مع تزايد تركيز المركب حتى يختفى الفعل الحفزي كلياً ، أو يبقى الفعل الحفزي عند حد معين وذلك على مدى من تركيز المركب .

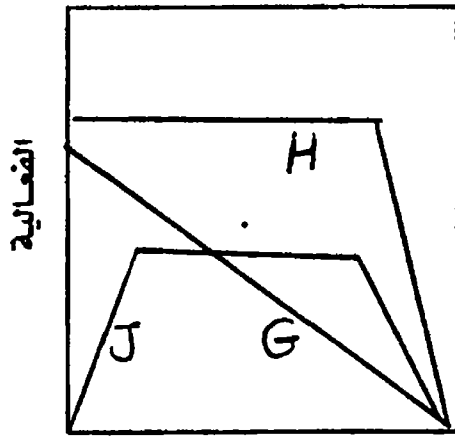


الشكل (١٥) نماذج من فعل المركبات  
D - المركب غير فعال .  
E - المركب له فعالية ايجابية .  
P - النتائج التجريبية لا تكفى لتبيان شكل المنحنى

النسبة المئوية للمكون الثانى

وتدعى المادة المضافة B بالحامل (Carrier) عندما تؤلف كمية ملموسة فى كيان العامل الحافز . وتكون مهمة الحامل تحسين الخواص الفيزيائية للعامل الحافز . ولا يتمتع الحامل بأى فعل حفزي ويبقى الفعل الحفزي مقتصرأ على المادة الحفازة A . يلاحظ فى الشكل ( ١٦ ) ثلاثة أنماط من الحوامل . والخط G فى الشكل يبين أبسط أنواع

الحوامل ، حيث يقتصر دوره على تخفيف شدة الفعل الحفزي وتوزيعه على مساحة أوسع . وقد تبقى فعالية العامل الحافز ثابتة بوجود مقادير كبيرة من الحامل مع العامل الحافز وتقل الفعالية في هذه الحالة كما في الخط H في الشكل . ويوصف هذا النمط من تأثير الحامل في الفعل الحفزي بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . وقد تسبب إضافة المادة B إلى العامل الحافز A زيادة ملحوظة في الفعل الحفزي كما في J وذلك نتيجة لفعل المادة المضافة على إزالة بعض الخواص السلبية للعامل الحافز . وتقل فعالية العامل الحافز A إذا لم تكن هناك فعالية إضافية للمادة B كما في الشكل (١٧) . وإذا كان للمركب الجديد المتكون من A و B فعالية مساعدة أكثر شأنًا ( كما في الخط G ) أو أقل شأنًا ( وفق الخط B ) فإن مثل هذه الفعالية تستمر على مدى أوسع من التركيز قياساً بالحالة قبل إضافة المادة B .



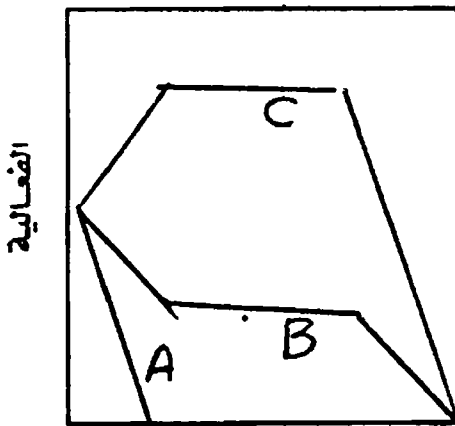
النسبة المئوية للمكون الثاني

الشكل (١٦) أنماط من فعل الحامل

G - تخفيف مباشر .

H - تخفيف متأخر .

J - منع التلبد .



النسبة المئوية للمكون الثاني

الشكل (١٧) تكوين مركب في عامل

مساند يشتمل على مكونين :

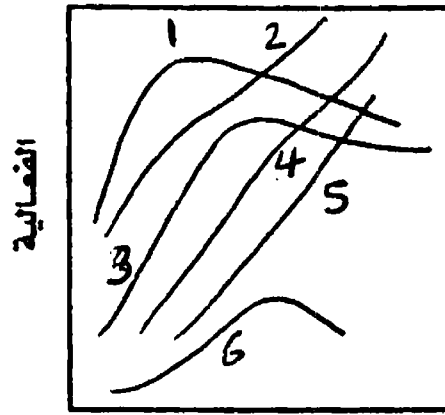
A - المركب غير فعال .

B - المركب أقل فعالية من المكون الأول .

C - المركب أكثر فعالية من المكون الأول .

### المحفّيات Promoters :

درس عدد من الباحثين اختزال أكسيد الكربون بواسطة الهيدروجين باستعمال العامل الحافز النيكل المسند (Supported Mckel) الذى يحتوى على مقادير مختلفة من الأكاسيد كعوامل حفازة ، وكانت نتيجة الدراسة مبينة فى الشكل ( ١٨ ) وتدل نتيجة الدراسة على أن تركيز المرقى اللازم لعملية الاختزال يختلف تبعاً لنوع الأكسيد المستعمل . إن إضافة المرقى تسبب دوماً زيادة أولية ملحوظة فى سرعة تفاعل الاختزال .



النسبة المئوية للمكون الثانى

- |  |  |
|--|--|
| الشكل (١٨) مرقى :  | - - $\text{ThO}_2$ لاختزال $\text{CO}$ (٢) |
| - - $\text{Ca}_2 \text{O}_3$ لاختزال $\text{CO}$ بواسطة الهيدروجين . | بواسطة الهيدروجين .                        |
| - - $\text{ThO}_2$ لاختزال $\text{CO}_2$ (٢)                         | - - $\text{BeO}$ لاختزال $\text{CO}$ (٤)   |
| - - $\text{CH}_3$ لاختزال $\text{CO}_2$ (٥)                          | - - $\text{BeO}$ لاختزال $\text{CO}_2$ (٦) |

وقد يؤثر المرقى فى الفعل الحفزى نتيجة لتغييره التركيب الإلكتروني للعامل الحافز الصلب ، بحيث يزداد الفعل الحفزى لكل وحدة مساحة . ويحدث هذا تماماً عند إضافة أكسيد البوتاسيوم إلى العامل الحافز الجديد المستعمل فى تحضير الأمونيا . وقد يكون لتفاعل كيميائى مسارات ونواجٍ متباينة ، فيكون دور المرقى فى مثل هذه الحالة زيادة شدة التفاعل فى مسار معين دون غيره بحيث ييسر الحصول على ناتج معين دون سواه . والمثال على هذا السلوك هو أكسيد البوتاسيوم المضاف إلى العامل الحافز كروميا - الألومنيا المستعمل لتحويل الهبتان إلى طولوين . وقد تقل فعالية العامل الحافز مع زيادة زمن استعماله فى تفاعل كيميائى بسبب حدوث تفاعلات

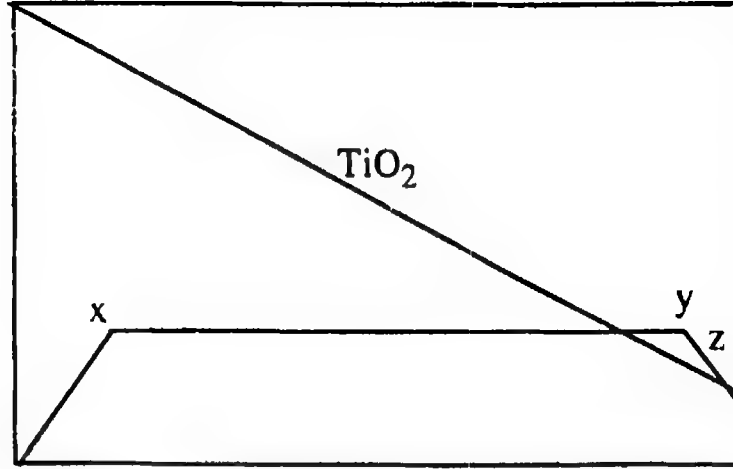
كالتحطيم (Cracking) والبلمرة (Polymerization) التى تؤدى إلى انساخ (Fouling) العامل الحافز . إن مثل هذه التفاعلات تحدث عادة على المواقع الحامضية من سطح العامل الحافز مسببة تسمم السطح وتناقص فعاليته فى التفاعل .

#### فعل الحامل Carrier Action :

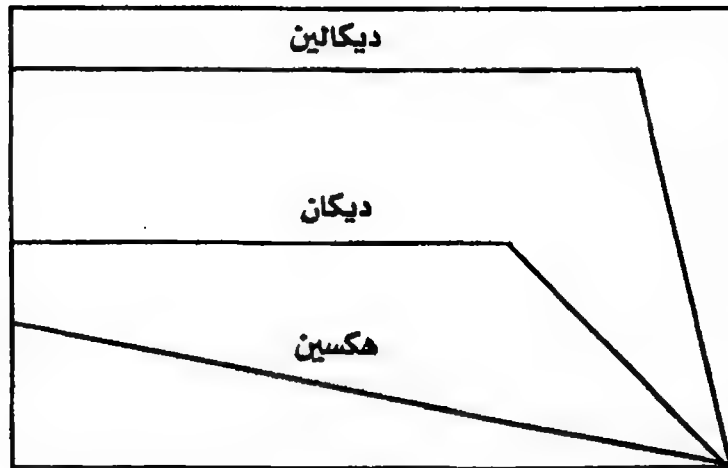
يفيد الحامل (Carrier) المضاف إلى عامل حافز فى تحسين خواصه الطبيعية وزيادة المساحة السطحية للمواد الفعالة فيه . ويحدث فى المادة تفاعل بين الحامل والمكون الفعال فى العامل الحافز مما ينتج عنه تغير ملحوظ فى طبيعة العامل الحافز . ويتوقف مقدار ما يحدث من تغير فى الفعل الحفزى نتيجة إضافة الحامل إليه على المساحة السطحية الفعلية للعامل الحافز . فإذا كانت هذه المساحة كبيرة فإن دور الحامل يقتصر عندئذ على التخفيف حيث يصبح الحامل كعامل مخفف خامل (Inert Pilment) ، ويصبح تناقص الفعالية مع الزمن أكثر انتظاماً وثباتاً . وإذا كانت مساحة العامل الحافز المسند (Supported Catalyst) معتدلة ، فإن إضافة الحامل سيكون لها تأثير قليل من الفعالية طالما كان تركيز المكون الفعال فى العامل الحافز كبيراً . وتقل الفعالية فقط عندما يصبح تركيز المكون الفعال فى العامل الحافز صغيراً جداً ، ويدعى هذا السلوك بالتخفيف المتأخر (Delayed Dilution) . أما إذا كان العامل الحافز من النوع الذى تقلص مساحته السطحية بسرعة كبيرة فإن إضافة الحامل إليه تسبب عندئذ زيادة ملحوظة فى الفعل الحفزى .

لقد استعملت المواد  $TiO_2$  و  $Cu$  كموامل حفازة فى تفاعل إزالة الهيدروجين من الديكاليين بدرجة ٥٠٠ مئوية وذلك بعد إضافة حامل مثل أوكسيد المغنسيوم  $MgO$  إلى هذه المواد الحفازة كما فى الشكل ( ١٩ ) وقد وجد أن العامل الحافز المسند  $TiO_2$   $MgO$  يمتاز بمساحة سطحية كبيرة وأن دور الحامل فيه يقتصر على التخفيف . والمساحة السطحية للعامل الحافز الخالى من الحامل فيه غير مستقرة وتقلص بسرعة خلال ساعات قليلة عقب تحضيرها . والملاحظ أن أوكسيد المغنسيوم يضى استقراراً مشهوداً للعامل الحافز بحيث تتوقف المساحة السطحية عن التقلص ويحافظ على مساحة سطحية شبه ثابتة . وقد لوحظت ظاهرة التخفيف المتأخر عند استعمال أوكسيد الكروم كحامل كما هو واضح فى الشكل ( ٢٠ ) وذلك فى تفاعل تفكك

الديكاليين والديكان والهكسان حيث يتضح من الشكل أن تركيز العامل الحافز الذي يبدأ عنده التخفيف يعتمد على حجم جزيئية الهيدروكربون .



الشكل (١٩) فعل الحامل مع العوامل الحفازة من النحاس وأوكسيد التيتانيوم المستخدم لإزالة الهيدروجين من الديكاليين بدرجة ٥٠٠° . الحامل المستخدم هو أوكسيد المغنسيوم <sup>شبكة سور النحاس</sup> منع التلبد يبدأ عند X والتخفيف عند T . أما عند Z فإن الأوكسيد لا يحترق إلى الملز .  
www.books4all.net



الشكل (٢٠)

تأثير تركيز الحامل على العوامل الحفازة من أوكسيد الكروم



### التسمم والإعاقة والانساخ :

تتناقص فعالية أى عامل حافز بنسبة معينة من جراء الاستعمال . وعندما يكون التناقص ناجماً عن إضافة كمية قليلة من مادة أو مواد شائبة إلى المواد المتفاعلة أو إلى العامل الحافز فإن العملية هذه توصف بالتسمم (Poisoning) . ويحدث التسمم نتيجة لإمتزاز المادة السمية بشدة على سطح العامل الحافز فتربط جزيئاتها أو ذراتها بروابط قوية بالمراكز الفعالة الموجودة على سطح العامل الحافز . والتسمم عملية غير عكسية (Irreversible) أما إذا كان التأثير الناجم من إمتزاز المادة الشائبة على سطح العامل الحافز عكسياً (Reversible) وقليل الشأن فى تقليل فعالية العامل الحافز فإن الظاهرة توصف بالإعاقة (Retardation) . والإعاقة تنتج أيضاً من الإمتزاز المفضل (Preferential Adsorption) لإحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل على سطح العامل الحافز . أما الانساخ (Fouling) فإنه يعبر عن تكوين بقايا كاربونية على سطح العامل الحافز ، وذلك نتيجة استعمال العامل الحافز فى تفاعلات تشتمل على هيدروكربونات أو مركبات عضوية . وتنتج البقايا الكاربونية من تفكك المواد العضوية فى درجات الحرارة المنخفضة وتكون فحمية القوام . وقد تنتج البقايا الكاربونية من تفاعلات البلمرة فى درجات الحرارة الواطئة وتكون عندئذ صمغية القوام . وتغطى هذه البقايا الفحمية أو الصمغية سطح العامل الحافز وتقلل بذلك مساحته وفعاليته . ويمكن إزالة هذه البقايا بالاحتراق .

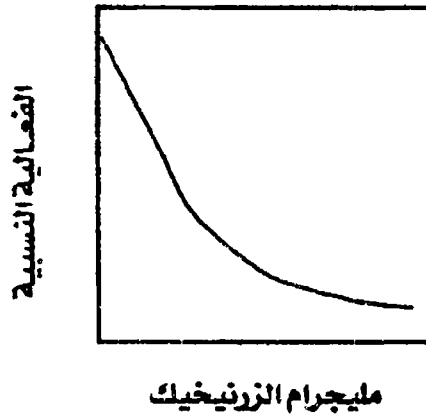
### التسمم Poisoning :

عند تحضير الأمونيا باستعمال الحديد كعامل حافز فإن التفاعل يتم بسرعة بالغة بوجود كميات قليلة من كبريتيد الهيدروجين أو بخار الماء فى أثناء التفاعل . وقد وجد أن تأثير كبريتيد الهيدروجين فى تحضير الأمونيا يكون دائماً ملحوظاً والعملية تكون غير عكسية بسبب كبريتيد الحديد المتكون فى ظروف التجربة إضافة إلى عدم وجود أية فعالية حفزية لكبريتيد الحديد الناتج بالنسبة لتحضير الأمونيا . ويمكن استعادة فعالية العامل الحافز فقط بعد حرق كبريتيد الحديد المتكون وإمرار الهيدروجين عليه وهو ساخن لعرض اختزاله إلى الحديد . أما تأثير بخار الماء فى العامل الحافز فيكون فى العادة عكسياً وبالإمكان إزالة تأثيره عن طريق تجفيف الغازات التى تلامس العامل الحافز عند التحضير وقبله . وهناك غازات أخرى مثل ثنائي أكسيد الكبريت وأكاسيد النتروجين التى تؤثر بنفس الأسلوب على العامل الحافز وتسبب تسمم العامل الحافز بالنسبة لتفاعل تحضير الأمونيا .

. ولقد درس ماكستد (Maxted) والباحثون معه تأثير المواد السمية على البلاتين المستخدم كعامل حافز عند هدرجة المركبات العضوية غير المشبعة وعند تفكك أوكسيد الهيدروجين وفي أكسدة ثنائي أوكسيد الكبريت ، وكانت فعالية العامل الحافز دالة خطية لتركيز المادة السمية . والشكل ( ٢١ ) يوضح هذا السلوك بالنسبة لتحضير ثلاثي أوكسيد الكبريت باستعمال البلاتين المتسمم بالزرنيخ . ويكون تأثير المادة السمية المضافة أول الأمر كبيراً ، ويقل تأثير الكميات التالية على الفعل الحفزي ويبقى العامل الحافز محافظاً على معدل منخفض من الفعل الحفزي مهما كانت كمية المادة السمية . ويمكن التعبير عن فعالية المادة السمية بدلالة معامل التسمم (Poisoning Coefficient) المستحصل من الجزء الخطي لمنحنى التسمم ( الشكل ٢١ ) باستخدام العلاقة :

$$k_c = k_o ( 1 - \alpha c ) \quad (3)$$

حيث  $k_c$  ثابت السرعة النوعي للتفاعل بوجود المقدار  $c$  من المادة السمية و  $k_o$  ثابت السرعة النوعي للتفاعل عند غياب المادة السمية ، ويلاحظ في الشكل أن فعالية العامل الحافز تقل خطياً مع زيادة تركيز المادة السمية على سطح العامل الحافز سيما عند التركيز الأولي . ويعتمد معامل التسمم  $\alpha$  على كسر المادة السمية التي تعاني الإمتزاز على السطح ، وعلى مساحة العامل الحافز المغطاة بالمادة السمية ، كما ويعتمد معامل التسمم على المساحة السطحية الكلية للعامل الحافز نفسه .



الشكل (٢١) تأثير المادة السمية علي 0.35 غرام من البلاتين

وتصنف المواد التي تسمم البلاتين بشدة إلى ثلاثة أنواع :

- ١ - الجزيئات التي تحتوى على عنصر من المجموعة الخامسة (ب) والسادسة (ب) من الجدول الدورى (Vb أو VIb) مثل N ، P ، As ، Sb ، O ، S ، Se ، Te .
- ٢ - مركبات أو أيونات بعض الفلزات .
- ٣ - الجزيئات المشتملة على روابط مضاعفة ( روابط مزدوجة أو ثلاثية ) .

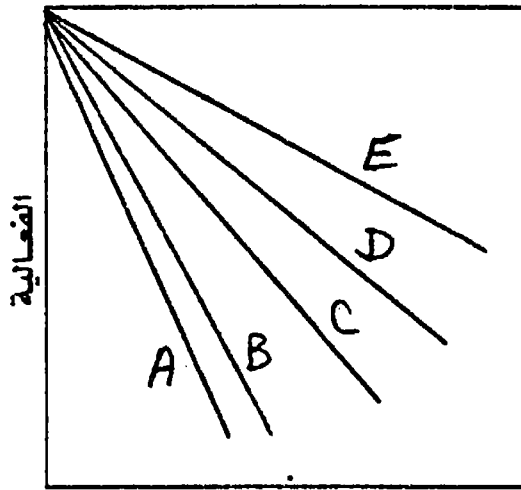
كما أوضح ماكستد (Maxted) أن الأيونات السمية هي تلك التي تشتمل على خمسة إلكترونات على الأقل في أوربتالاتها الخمسة من نوع d . وينطبق نفس الشيء على المركبات الفلزية السمية . أما الأيونات التي تخلو أغلفة d فيها من الألكترونات ، وكذلك تلك التي تحتوى على أربعة إلكترونات في أغلفة d ( مثل  $Cr^{++}$  ) فهي مواد غير سمية (Mon - Toxic) . والغالب أن إلكترونات أغلفة d في البلاتين هي التي تساهم في تكوين الروابط مع الأيونات والمركبات السمية رغم أن طبيعة الروابط المتكونة غير معروفة بدقة كافية . والمركبات التي تحتوى على عنصر من المجموعة Vb أو VIb تصبح سامة عندما تمتلك زوجاً من إلكترونات التكافؤ القادر على تكوين الرابطة مع سطح العامل الحافز في عملية الإمتزاز . وتدل القياسات المغناطيسية لإمتزاز ثنائى مثيل الكبريتيد (Dimethyl Sulphide) على سطح البلاديوم بأن الإلكترونات تدخل في حزمة d للفلز مع تكوين روابط تناسقية . كما وجد ماكستد بأن البلاتين لا يتسمم بواسطة الكبريتات أو السلفونات أو السليينات أو التليرات أو الفوسفات ، ولكنه يتسمم بالكبريتيد والثايوكبريتات والتترثاينات .

ويمكن التخلص من التأثير السمي للكبريتيدات العضوية ، وذلك بتحويلها إلى سلفونات التي تمتاز بتركيب إلكترونى مشبع . كما أظهر ماكستد امكان تحويل المادة السمية إلى مشتق غير سام . فقد وجد أنه عند هدرجة حامض الكروتونيك فإن العامل الحافز البلاتين يتسمم بوجود كميات قليلة من مركبات الكبريت مثل الستين (Cystein) والثايوفين (Thiophen) والثايونافثول (Thionaphthol) . ويمكن تحويل هذه المواد السمية إلى مشتقات غير سامة ، وذلك بإضافة قليل من عامل مؤكسد مثل البرسلفات والبرتنكستات والبركرومات والبرفوسفات .

ولقد درس ماكستد وايفانز تأثير تركيب المركب الذى يشتمل على العنصر السام على فعل العامل الحافز وذلك باستعمال سلسلة من مركبات الكبريت مثل

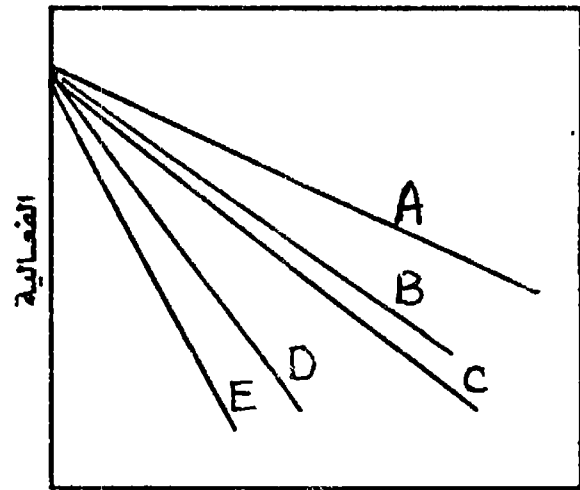
كبريتيد الهيدروجين وثنائي كبريتيد الكربون والثايوفين والسستين وعدد من مركبات كبريتيد الألكيل والثايول والثايول الثنائي وثنائي أثيل ثنائي كبريتيد . وكانت النتيجة هي :

- ١ - أن التأثير السمي تجاه فعل البلاطين كعامل حافز يزداد بازدياد الوزن الجزيئي للمركب كما هو واضح في الشكل (٢٢) ، حيث يلاحظ أن التأثير السمي لكبريتيد الهيدروجين قليل بينما يكون التأثير شديداً مع السستين والثايوفين .
- ٢ - يقل التأثير السمي مع زيادة طول السلسلة في مجموعات الكبريتيدات .
- ٣ - إن وجود ذرة كبريت ثنائية في الجزيئية التي تمتلك حجماً معيناً يسبب تقليل سمية المركب إلا إذا كانت ذرتا الكبريت متجاورتين كما في ثنائي أثيل ثنائي كبريتيد . كما يتضح ذلك من الشكل (٢٣) .



المحتوى المسمى - جرام مول  $\times 10^{-7}$

الشكل (٢٣) تأثير طول السلسلة والتركيب على سمية مركبات الكبريت تجاه العامل الحافز البلاطين :  
 A - ثنائي أثيل ثنائي كبريتيد  
 B - ثنائي أثيل الكبريتيد .  
 C - ثايول البيوتيل D - ثايول البروبيل  
 E - ثنائي ثايول البروبيليد



وزن جرامي  $\times 10^7$

الشكل (٢٢) تسمم 0.05 غرام من العامل الحافز للبلاطين بواسطة مركبات الكبريت :  
 A -  $H_2S$  كبريت  
 B -  $CS_2$  ثايوفين  
 C - كبريت  
 D - ثايوفين  
 E - سستين

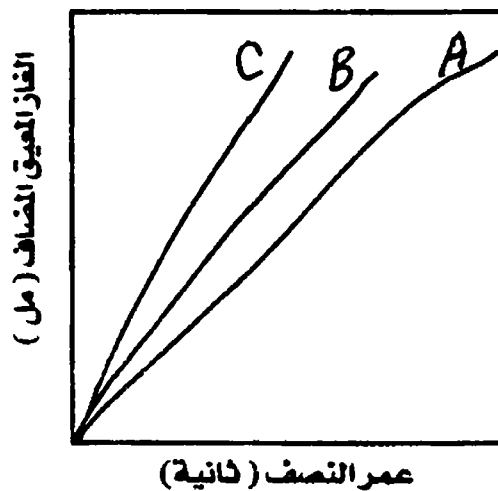
### الإعاقة Retardation :

يطلق مصطلح الإعاقة على إنخفاض الفعل الحفزي بتأثير بعض المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل . وتحدث الإعاقة عندما يغطي سطح العامل الحافز بمقدار محسوس

من ناتج التفاعل . كما وتحدث الإعاقة من قبل مادة متفاعلة عندما تشتمل ميكانيكية التفاعل على امتزاز نوعين من الدقائق على السطح في وقت واحد وبحيث يتم إمتزاز أحد النوعين بشدة حتى تغطي دقائقه معظم سطح العامل الحافز فتمنع بذلك إمتزاز دقائق النوع الثاني .

وتظهر الإعاقة عند تفكك الأمونيا وفق الشكل ( ٢٤ ) من قبل الهيدروجين عند استخدام الحديد كعامل حافز في عملية التفكك . وتحدث الإعاقة بواسطة الهيدروجين والنتروجين معا عند استخدام الأوزميوم كعامل حافز . وتنتج الإعاقة في تفكك أو أكسيد النتروز بواسطة الأوكسجين الناتج من التفكك وذلك عند استخدام عوامل حفازة مثل البلاتين الأسفنجي أو خيط البلاتين . وعند هدرجة ثنائي كبريتيد الكاربون على سطح كبريتيد النيكل كعامل مساعد فإن التفاعل يعاني إعاقة شديدة بواسطة ثنائي كبريتيد الكاربون نفسه وذلك عند وجود الهيدروجين بنسبة كبيرة في جهاز التفاعل .

وقد تكون الإعاقة مفيدة في بعض الأحيان . ففي هدرجة الاسيتوفينون إلى ستايرين (Styrene) باستخدام أو أكسيد المولبيدوم كعامل حافز فإن استمرار تحول الهيدروكاربون إلى أثيل البنزين يخف تماماً عند بقاء بعض الكيتون غير المتحول في جهاز التفاعل .



الشكل (٢٤) تفكك الأمونيا على الأوزميوم في درجة ٢٤٠° مئوية  
A - الهيدروجين المضاف . B - إضافة نواتج التفكك . C - إضافة النتروجين .

### عامل حفز الاتساخ Fouling Catalyst :

تتكون فى كثير من الأحيان بقايا هيدروكاربونية على سطح العامل الحافز نتيجة إجراء بعض التفاعلات المشتملة على الهيدروكاربونات أو المواد العضوية عليه . ويحدث الاتساخ (Fouling) بسرعة على سطح السليكا - الألومينا والسليكا - مغنيسيا المستعملتين فى تفاعل تحطيم وتكسير البترول .

وقد وجد أن سرعة تكوين فحم الكوك تتناسب عكسياً مع تركيز الكوك وفق المعادلة :

$$dc/dt = k/c \quad (4) \quad \therefore c = \sqrt{2 KT} \quad (5)$$

حيث  $c$  تركيز الكوك و  $K$  ثابت . وتتناسب فعالية العامل الحافز فى تفاعل التكسير عكسياً مع مقدار ما يحتويه من الكوك . ويمكن إعادة فعالية العامل الحافز بعد حرق الكوك تماماً . وأجريت دراسة شاملة للبقايا الكاربونية عند إجراء تفاعلات إزالة الهدرجة من هيدروكاربونات مختلفة على سطح أكسيد الكروم  $Cr_2 O_3$  . فالسايكلو هكسان خلف بقايا كاربونية تحتوى على نسب محسوسة من الهيدروجين والبارافينات والأوليفينات . أما السايكلوبنتان فقد أعطى بقايا كاربونية محسنة تقريباً . أما الألكيلات الأروماتية فقد تركت بقايا من أثيل البنزين شبيهة بالقطران . ولقد وجد أن فقدان الفعالية للعاملين الحافزين  $MoO_2$  و  $Cr_2 O_3$  المستعملين لتحويل الهبتان إلى طولوين ينجم من تفاعل البلمرة إلى مركبات هيدروكاربونية يتم امتزازها على مراكز معينة من سطح العامل الحافز . ويمكن تخفيف حدة فقدان الفعالية وذلك بتجفيف أكسيد الكروم بواسطة  $Al_2 O_3$  ، فتباعد عندئذ المراكز الفعالة المجاورة لمواقع إمتزاز المركبات الهيدروكاربونية . وتمت كذلك دراسة تأثير المكونات المختلفة لغاز الفحم على هدرجة الثايوفين على سطح كبريتيد الموليبدنوم كعامل حافز . وكان من جملة المكونات الإثيلين الذى يسبب اعاقبة عكسية لتفاعل الهدرجة . أما السايكلوبنتاديين فإنه يسبب اتساخاً دائماً للعامل الحافز .

وهناك مواد أخرى غير البقايا الكاربونية التى تسبب اتساخ العامل الحافز . فقد وجد أن دقائق الغبار ( بحجم ٠,١ ما يكرون ) تسبب تغطية سطح حبيبات أكسيد

الحديد المرقى وذلك عند وجودها فى الغاز المتفاعل فتسبب عندئذ نقصاناً بالغاً فى الفعل الحفزى لأوكسيد الحديد المستخدم لتحويل غاز الماء .

ويمكن فى كثير من الأحيان استرجاع سطح العامل الحافز وإزالة الاتساخ منه وذلك بأكسدة البقايا الكربونية . كما ويمكن إزالة الاتساخ من العامل الحافز وذلك بمعاملة بمواد كيميائية مناسبة تستطيع التفاعل مع البقايا الكربونية .

#### التلبد Sintering :

غالباً ما تقل المساحة السطحية للعامل الحافز نتيجة للاستعمال مما ينتج عنه فقدان غير معكوس فى الفعل الحفزى . كما تحدث هذه العملية بسرعة أكبر كلما ارتفعت درجة الحرارة . ويحدث انكماش المساحة السطحية عادة نتيجة تناقص العيوب البللورية الواقعة على سطح العامل الحافز ، وكذلك من جراء حركة الذرات والأيونات الواقعة على سطح العامل الحافز إلى مواقع أكثر استقراراً وثباتاً ، وظاهرة التلبد شائعة فى الرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير .

والتلبد وإن كان يسبب تناقص المساحة السطحية للعامل الحافز فإنه يؤدى فى نفس الوقت إلى زيادة ثبات واستقرار العامل الحافز . وتعتبر عملية التلبد ضرورية فى دراسات الإمتزاز لغرض الحفاظ على مساحة ثابتة بالنسبة لوحدة الكتلة من العامل الحافز . والرقوق الفلزية المحضرة بالتبخير أكثر عرضة للتلبد من غيرها من العوامل الحفازة نظراً لضخامة مساحة السطح بالنسبة لوحدة الكتلة قياساً بالعوامل الحفازة الأخرى . ويتوقف مقدار تلبد الرقوق الفلزية بتأثيرات الحرارة على نقاط انصهارها . فالفلزات التى تمتلك نقاط إنصهار عالية أقل عرضة للتلبد من الفلزات التى تكون نقاط إنصهارها منخفضة . ولقد وجد إن رق التنجستن أقل عرضة ، بينما يعانى رق الفضة والرصاص تلبداً ملحوظاً حتى فى درجات الحرارة الإعتيادية .

#### ميكانيكية الفعل الحفزى :

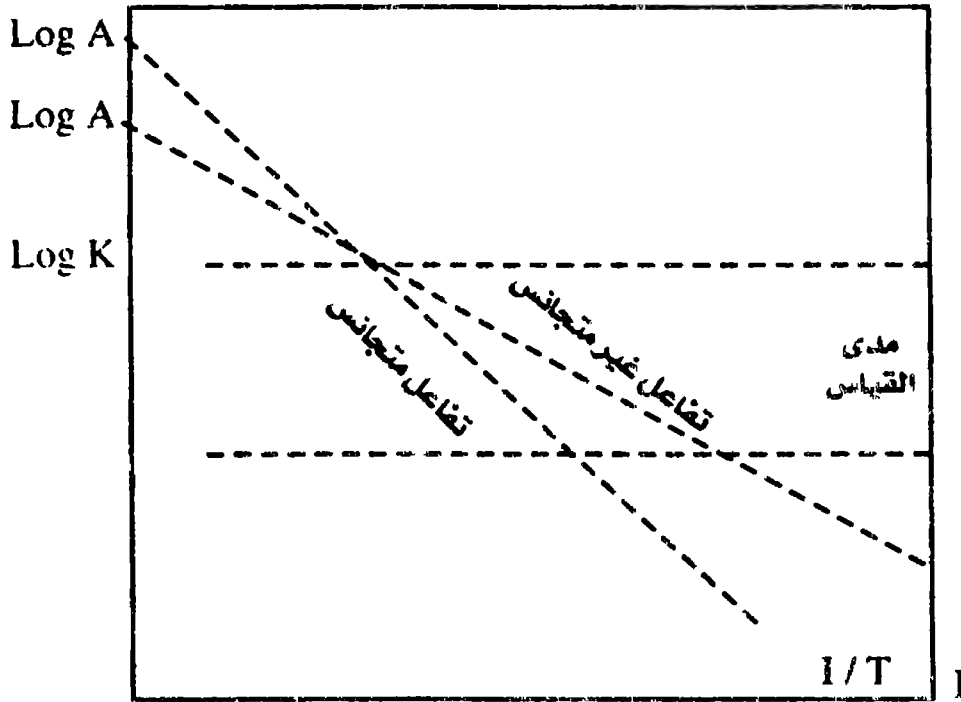
أن الوظيفة الطبيعية للعامل الحافز تتناول تقديم العون والمساعدة من أجل حدوث تفاعل كيميائى خلال عدد من الخطوات البسيطة المتتابعة . والخطوات هذه تعتبر من المتطلبات الأساسية للدراسات المشتعلة على العامل الحافز . ويمكن استخلاص فكرة مبسطة عن دور العامل الحافز وعن ميكانيكية الفعل الحفزى من خلال مقارنة طاقات

التشيط لبعض التفاعلات عندما تجرى بصورة متجانسة وعند وجود عامل حافز يختلف عن طور المواد المتفاعلة . والجدول ( ١ ) يتضمن المعلومات التي تضمن مثل هذه المقارنة .

الجدول ( ١ ) مقارنة طاقات التنشيط (E) بالكيلو جول للمول لتفاعلات تتم في طور متجانس وغير متجانس

التفاعل	العامل الحافز	تفاعل غير متجانس	تفاعل متجانس
$2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Au	25	4
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	Au	29	58.5
$2 \text{N}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2 + \text{O}_2$	Pt	32.5	58.5
$2 \text{NH}_3 \longrightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$	W	39	أكثر من 80

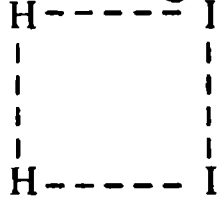
وبلاحظ من المعلومات المذكورة في الجدول أن طاقة التنشيط تكون عموماً أقل في حالة وجود عامل حافز غير متجانس ، أى في التفاعل غير المتجانس ( الشكل ٢٥ ) .



الشكل (٢٥) الفرق بين التفاعل المتجانس وغير المتجانس (أى المشتمل على عامل حافز صلب) . ويعبر  $\log A_2$  ,  $\log A_1$  عن لوغاريتم العامل الذي سبق المقدار الاسي (عامل التردد A) للتفاعل المتجانس وغير المتجانس على التوالي . k هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل و T درجة الحرارة المطلقة .



ولقد أوضحنا سابقاً أن سرعة التفاعل المتجانس تتوقف على  $P Z e^{-E/RT}$  باعتبار  $Z$  عدد الاصطدامات ،  $E$  طاقة التنشيط و  $e^{-E/RT}$  كسر الاصطدامات التي تحدث بطاقة تساوى أو تزيد على  $E$  . أما المقدار  $P$  فإنه يعبر عن مدى الترتيب وفق نسق معين فى الجزيئات المتصادمة . وتكون قيمة  $P$  مساوية للواحد الصحيح فى التفاعلات البسيطة . وتتم الجزيئات المتصادمة عند التفاعل بحالة تصبح فيها الطاقة الكامنة أقصاها ، ويكون التركيب عندها وسطاً بين تركيب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل . ويمكن تصور مثل هذا التركيب عند تفكك HI بالصيغة التخطيئية :



والميكانيكية التى يعمل من خلالها العامل الحافز ( الصلب ) على زيادة سرعة التفاعل تشتمل على :

- ١ - زيادة عدد الاصطدامات بين الجزيئات المتفاعلة ، ولهذه الزيادة أهميتها سيما فى الضغوط المنخفضة ، ( أى زيادة قيمة  $Z$  ) .
- ٢ - زيادة احتمال حدوث انتظام جزيئى مناسب ، وتكون هذه الخطوة مهمة عندما تكون قيمة  $P$  واطئة بالنسبة للتفاعل المتجانس ( أى عند غياب العامل الحافز ) .
- ٣ - تقليل طاقة التنشيط ( $E$ ) ، ويحدث هذا عادة عندما تكون حرارة إمتزاز المعقد المنشط (ACTivated Complex) أكبر مما للمواد المتفاعلة .
- ٤ - تجهيز التفاعل بمسار جديد للتفاعل . إذ يتم استقرار الدقائق الفعالة عن طريق إمتزازها على سطح العامل الحافز بحيث أن التفاعل العام يتم من خلال عدة خطوات لا تتطلب أى منها طاقة تنشيط كبيرة . ويمكن نرضيح أهمية هذه النقطة بدلالة التفاعل غير المتجانس المشتمل على تفكك HI على سطح عامل حافز صلب . أن ذرات الهيدروجين واليود الناتجة من التفكك تعانى إمتزازاً على سطح العامل الحافز ، ثم تتحد ذرات الهيدروجين المتجاورة على السطح لتكون جزيئات هيدروجين تغادر سطح العامل الحافز . وتتحد ذرات اليود المتجاورة على نفس المنوال لتكوين جزيئات يود تتحرر من سطح العامل الحافز . ويجرى تفكك جزيئتين من HI خلال أربع خطوات بدلاً من خطوة واحدة . وبالمثل ، فإن

تفكك  $N_2 O$  على سطح عامل حافز يشتمل على تكوين غاز النتروجين وذرات أو كسجين تعاني الإمتزاز على السطح . وتتحد ذرات الأوكسجين المتجاورة على السطح لتكوين جزيئات أو كسجين لا تلبث أن تغادر السطح إلى الحالة الغازية .

ويشتمل مسار التفاعل غير المتجانس عموماً على الخطوات التالية :

( أ ) إمتزاز إحدى المواد المتفاعلة ( على الأقل ) أو جميعها على سطح العامل الحافز .  
ويصحب الإمتزاز تفكك الجزيئات على السطح .

( ب ) تفكك الجزيئية الممتزة ، أو حدوث تفاعل بين الدقائق الممتزة . وقد يحدث تفاعل بين جزيئية ، أو دقيقة ممتزة مع جزيئية من الحالة الغازية .

( جـ ) تحرر نواتج التفاعل من سطح العامل الحافز .

أن الطرق المستخدمة في تقدير وتشخيص مسار التفاعل غير المتجانس تتناول :

- ١ - دراسات الإمتزاز .
- ٢ - حساب أو تقدير حرارة الإمتزاز .
- ٣ - دراسة كل خطوة من خطوات المسار على انفراد .
- ٤ - دراسة حركات التفاعل .
- ٥ - إيجاد المقدار غير الأسى (A) في معادلة سرعة التفاعل .
- ٦ - استعمال الدلائل النظرية (Isotopic Indicators) من أجل متابعة مسار التفاعل .

وقد نوقش موضوع الإمتزاز في الفصل الأول من هذا الكتاب ويمكن الاستفادة من دراسات الإمتزاز في الحصول على معلومات تخص توازن الإمتزاز بالنسبة لمادة متفاعلة أو ناتجة من التفاعل كدالة لدرجة الحرارة والضغط . ويمكن كذلك الحصول على معلومات تخص سرعة الإمتزاز والإبتزاز بالإضافة إلى معلومات تتعلق بحرارة الإمتزاز . وتفيد مثل هذه الدراسات في التعرف على طبيعة الدقائق التي يحتل وجودها على سطح العامل الحافز أثناء التفاعل . كما وتفيد في معرفة ما إذا كان الإمتزاز أو الإبتزاز بمثابة الخطوة المقررة لسرعة التفاعل .

ولقد نوقش في الفصل الثاني من الكتاب موضوع حرارة الإمتزاز وتم التطرق إلى الطرق الحسابية المستخدمة لتقدير حرارة الإمتزاز . وتفيد حرارة الإمتزاز في فهم ميكانيكية التفاعل غير المتجانس . ولغرض تبين أهمية هذه الحسابات في فهم

الميكانيكية فإن يستعان بتفاعل هدرجة الإثيلين على سطح رق النيكل كعامل حافز حيث تعانى جزيئات الإثيلين والهيدروجين إمتزازاً على السطح . فالسالبية الكهربائية للهيدروجين والكربون تبلغ 2.1 و 2.5 على التوالي . أما السالبية الكهربائية للنكل والمحسوبة من دالة شغل النيكل البالغة 4.71 ألكترون فولت للذرة الواحدة فإنها تقدر بـ 1.67 . وتبلغ طاقة الرابطة Ni - Ni حوالى 16.4 كيلو / سعر للمول محسوبة من معلومات حرارة التصعيد . وتفيد هذه المعلومات فى التوصل إلى :

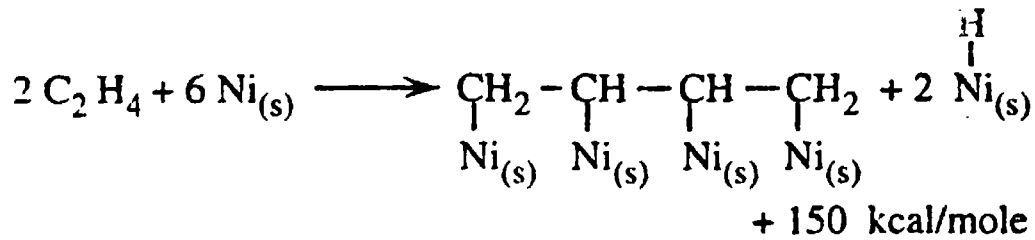
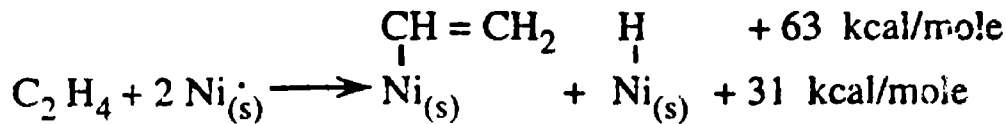
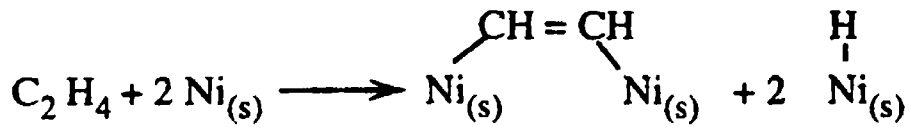
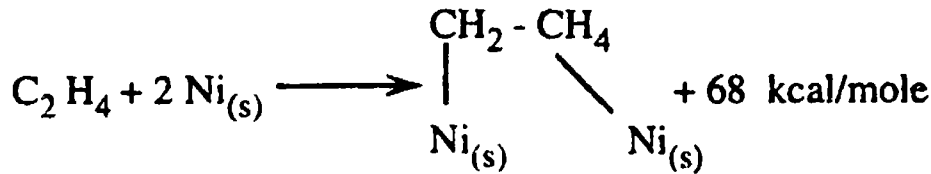
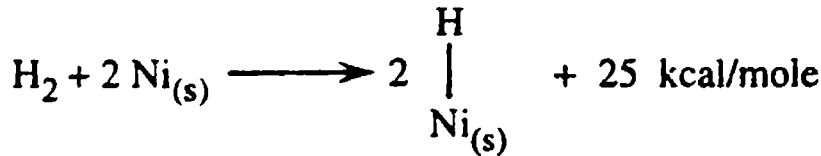
$$E_{(Ni_{(s)} - H)} = 64.6 \text{ kcal/mole} \quad E_{(Ni_{(s)} - H)} = 57.2 \text{ kcal/mole}$$

حيث  $Ni_{(s)}$  يشير إلى ذرة سطح النيكل . وتتوفر المعلومات التالية أيضاً :

$$E_{(C - C)} = 66.2 \text{ kcal/mole} \quad E_{(C = C)} = 112.9 \text{ kcal/mole}$$

$$E_{(C - H)} = 99.5 \text{ kcal/mole} \quad E_{(H - H)} = 104.2 \text{ kcal/mole}$$

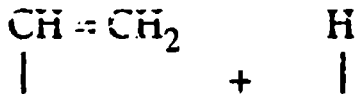
ويمكن استخدام هذه القيم فى حساب حرارة الامتزاز للخطوات التالية :



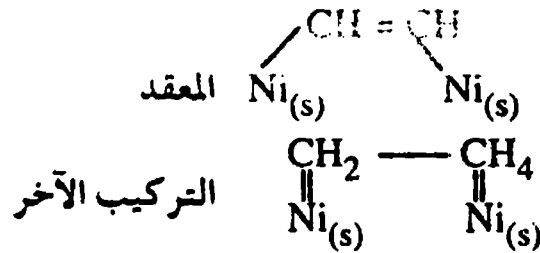
وقد توصل البحث العلمى إلى أن حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل تقدر بـ 31 كيلو سعرات للمول وللأثيلين بـ 58 كيلو سعرات للمول . وعند مقارنة هذه القيم مع القيم المحسوبة آنفاً أمكن التوصل إلى ما يلى :

( ١ ) تدل حرارة امتزاز الهيدروجين على النيكل المستحصلة بالطريقتين الحسابية والعملية على أن امتزاز الهيدروجين يتم على سطح النيكل مصحوباً بالتفكك إلى ذرات .

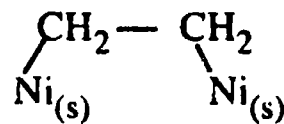
( ٢ ) لا يحدث امتزاز الأثيلين على سطح النيكل وفق النموذج :



( ٣ ) الغالب والاحتمال الكبير يكمن فى امتزاز الأثيلين على النيكل عن طريق اتصال جزيئية الأثيلين بنقطتين على السطح . والحسابات النظرية وحدها لا تكفى للاستدلال على حدوث امتزاز منفكك للأثيلين مع تكوين المعقد مصحوباً بذرات هيدروجين تمتز على السطح . والمعلوم أن المعقد أعلاه يصبح أكثر استقراراً بمدى (7) كيلو سعر للمول الواحد من خلال الريزونان (الرنين) مع التركيب الآخر :

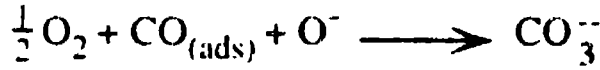


وبهذه العملية ترتفع حرارة الامتزاز إلى 70 كيلو سعر للمول . والقيمة هذه قريبة من القيمة المحسوبة للتركيب :



( ٤ ) أن بلمرة المعقد الناتج من الامتزاز إلى نواتج مشبعة ترتبط بسطح النيكل من خلال عدة روابط تعتبر عملية مصحوبة بانبعث حرارة ، شريطة عدم حدوث توتر وإعاقة فى الروابط المتكونة .

ويمكن دراسة كل خطوة من خطوات التفاعل وبيان دورها في مجال تقدير ميكانيكية التفاعل . فإذا وجدت مادتان متفاعلتان مثل A و B فإنه لابد من دراسة سلوك A في تماس مع جزيئات B المرتبطة بالسطح . وإن إضافة الأوكسجين إلى آحادى أو أكسيد الكربون (CO) المتمز على  $\text{Cu}_2\text{O}$  تؤدي إلى حدوث تفاعل السطح الذى يسبب تكوين الكربونات وفق المعادلة :



وتعاني الكربونات المتكونة تفككاً عند إضافة CO إليها وفق المعادلة :



وتلعب حركيات التفاعل دوراً مهماً في تقدير ميكانيكات التفاعلات غير المتجانسة . ويمكن توضيح ذلك فى الأمثلة التالية .

#### ( أ ) تفاعلات التفكك المشتملة على نوع واحد من الجزيئات :

وجد أن تفكك حامض الفورميك على الزجاج والبلاطين والروديوم وسطوح فلزية أخرى هو تفاعل من الرتبة الأولى ، وأن التفاعل لا يشتمل على إعاقه من قبل المادة المتفاعلة أو نواتج التفاعل . وتدل هذه النتيجة على أن سطوح هذه الفلزات تغطى بجزيئات حامض الفورميك بصورة مبعثرة ومتفرقة وأن نواتج التفكك لا تبقى مرتبطة بالسطح ، بل أنها تترك السطح عند تكونها . كما وجد أن تفكك الأمونيا على البلاطين عند  $1000^\circ \text{C}$  مثوية يعانى إعاقه من قبل الهيدروجين الناتج من التفكك ، وتناسب سرعة تفكك الأمونيا طردياً مع ضغط الأمونيا وعكسياً مع ضغط الهيدروجين المبعث . وتفسر هذه النتيجة ميل الهيدروجين الناتج من التفكك على تغطية الجزء الأعظم من سطح البلاطين ، بينما تغطى النقاط القليلة المبعثرة على سطح البلاطين بجزيئات الأمونيا وبذا تتناسب سرعة التفكك مع تركيز الأمونيا المتمز على السطح .

#### ( ب ) التفاعلات الثنائية الجزيئية :

وجد أن تفكك أكسيد النتريك على البلاطين يتناسب مع مربع ضغط الأوكسيد وعكسياً مع ضغط الأوكسجين الناتج من التفكك . ويستدل من هذه النتيجة على أن سرعة التفاعل تعتمد على تفاعل جزيئين من أكسيد النتريك معا وأن السطح الصالح للامتزاز يقل نتيجة لامتزاز الأوكسجين عليه .

أما بالنسبة لتفكك الاسيتالدهايد فإن فعالية البلاتين والروديوم والذهب والتنجستن تكون متشابهة . ويصبح التفاعل من الرتبة الأولى في الضغوط التي تزيد على 5 ملم زئبق ، بينما يصبح التفاعل من الرتبة الثانية في الضغوط المنخفضة . ويعتقد أن اختزال رتبة التفاعل ناجم عن حدوث التفاعل بين ذرة ممتزة ، أو بين ذرة جزيئية ممتزة ، وجزيئية حرة من الحالة الغازية . وعندما يتشبع السطح بالدقائق الممتزة عند تزايد الضغط فإن عدد الاصطدامات يتناسب عندئذ مع الضغط .

### (ج) حساب العامل غير الأسى فى معادلة السرعة :

يبلغ عدد الجزيئات الغازية التى تصطدم بالسنتيمتر المربع الواحد من أى سطح  $\frac{1}{2} (2 \pi RTM)^{1/2} NP$  ، حيث  $N$  عدد أفوجادرو و  $P$  ضغط الغاز ( بالداين على السنتيمتر المربع ) و  $R$  ثابت الغاز و  $T$  درجة الحرارة المطلقة ،  $M$  الوزن الجزيئى . وتتوقف سرعة التفاعل على السطح على المقدار المعبر عن عدد الاصطدامات مع وحدة السطح والمقدار الأسى  $e^{-E/RT}$  فى معادلة سرعة التفاعل . وقد وجد أن سرعة التفاعل بالنسبة لتفكك الاسيتالدهيد تكون عملياً أكبر بـ  $10^4$  مرة من السرعة المحسوبة من عدد الاصطدامات والمقدار الأسى فى معادلة السرعة :

$$\text{السرعة} = \frac{N}{\sqrt{(2 \pi RTM)}} e^{-E/RT} \quad (6)$$

وتفسر هذه النتيجة على أن الاصطدامات التى تحدث عند التفكك غير مرنة وتتخللها فترات تقدر كل منها بـ  $10^4$  بقدر الاهتزاز الجزيئى .

كما وجد أن سرعة تفكك أكسيد النترىك على سلك الذهب تخضع للعلاقة (6) أعلاه ، وعلى هذا فإن كل جزيئية من أكسيد النترىك التى تصطدم بالسلك تكتسب منه طاقة تزيد على المقدار  $E$  اللازم للتفكك ، فتكون قادرة عندئذ على التفكك لتكوين النتروجين مع ذرة أكسجين التى تعانى امتزازاً على سطح السلك .

### حركيات تفاعل السطح : Kinetics of Surface Reaction

#### ( أ ) تفاعل أحادى الجزيئية : Unimolecular Reaction

تتوقف سرعة تفاعل أحادى الجزيئية كتفاعل المادة  $A$  عند ثبوت درجة الحرارة على كسر سطح العامل الحافز الذى يغطي بالمادة المتفاعلة  $A$  . فإذا رمز لهذا الكسر بـ

$\theta$  فإن هذا المقدار يرتبط بضغط A في الحالة الغازية ، أى P ، وعليه واعتماداً على ايزوثيرم لنجماير يكون :

$$-\frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A} \quad (7)$$

فيكون التفاعل وفق هذه المعادلة من الرتبة الأولى في الضغوط المنخفضة ومن الرتبة صفر (Zero-Order) عند الضغوط التي تصل فيها قيمة  $\theta$  إلى القيمة القصوى . وتكون مرتبة التفاعل كسرية (Fractional Order) بين هذين الحدين من ضغط المادة المتفاعلة . ولما كان  $b_A$  يعبر عن ثابت الإتزان ، ينتج أن :

$$b_A = \exp(-\Delta G_{a,A}/RT) \quad (8)$$

$$= \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad (9)$$

والدوال الثيروموديناميكية في المعادلتين تعود للمادة المتفاعلة A . وعندما يكون التفاعل من الرتبة الأولى تصبح سرعة التفاعل :

$$-\frac{dP_A}{dt} = kb_A P_A \quad (10)$$

ويكون ثابت السرعة النوعى للتفاعل  $k_1$  ( حيث  $k_1 = kb_A$  ) كما فى :

$$k_1 = A_y \exp(-E_y/RT) = kb_A = A_z \exp(-\Delta S_{a,A}/R) \exp(-E_z/RT) \exp(-\Delta H_{a,A}/RT) \quad (11)$$

حيث  $A_y$  و  $A_z$  عاملا التردد (Frequency Factors)

و  $E_y$  و  $E_z$  تعبران عن طاقة التنشيط الظاهرية والحقيقية على التوالي ، ولهذا فإن :

$$E_y = A_z + \Delta H_{a,A} \quad (12)$$

ومنها يلاحظ أن طاقة التنشيط الظاهرية  $E_y$  (Apparent Activation Enetgy) تختلف عن طاقة التنشيط الحقيقية  $E_z$  (True Activation Enetgy) بمقدار يساوى حرارة الامتزاز  $\Delta H_{a,A}$  . فإذا اختيرت ظروف التفاعل بحيث يكون  $\theta_A = 1$  وأن الابتزاز معدوم فى عملية الامتزاز فيكون  $E_z = A_y$  . وتتعدد الحالة كثيراً عندما تعتمد حرارة الامتزاز على قيم  $\theta_A$  .

وقد يكون ناتج الامتزاز مادة شديدة الامتزاز على سطح العامل الحافز كالمادة  $x$  فإن كسر السطح الذي يغطى بالناتج  $x$  ( ويعبر عنه بـ  $\theta_x$  ) سيزداد أثناء التفاعل . ويكون جزء السطح غير المغطى بالناتج  $x$  هو  $(1 - \theta_x)$  ويكون هذا الجزء جاهزاً لامتزاز المادة  $A$  ، وعليه يكون :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A + b_x P_x} \quad (13)$$

وعندما يكون  $b_x > b_A$  ، أو عندما يكون  $P_x > P_A$  يصبح بالإمكان إهمال  $b_A P_A$  من مقام المعادلة (13) قياساً بالمقدار  $(1 + b_x P_x)$  .

### (ب) تفاعل ثنائي الجزيئية : Bimolecular Reaction

ويشتمل التفاعل في هذه الحالة على جزيئتين تعانيان امتزازاً بجوار بعضهما البعض على سطح العامل الحافز . ويحدث تفاعل بين الجزيئيتين المتمازيتين مكونتين ناتج التفاعل الذي يترك السطح . ويعبر عن كسر السطح المغطى بجزيئات  $A$  بـ  $\theta_A$  حيث :

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B} \quad (14)$$

وتتناسب سرعة التفاعل مع حاصل ضرب  $\theta_A$  و  $\theta_B$  كما في :

$$- \frac{dP_A}{dt} = k\theta_A \theta_B = \frac{kb_A P_B P_A P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2} \quad (15)$$

وعندما يبقى  $P_A$  أو  $P_B$  ثابتاً بحيث يتغير ضغط أحد الغازين فإن سرعة التفاعل تصل حداً أقصى عندما يصبح  $b_B P_B = b_A P_A$  .

وإذا كانت المادتان المتفاعلتان  $A$  و  $B$  ضعيفتي الامتزاز فإنه يصبح بالإمكان إهمال المقام في المعادلة (15) ليستحصل عندئذ على :

$$- \frac{dP_A}{dt} = kb_A b_B P_A P_B = k' P_A P_B \quad (16)$$

حيث  $k' = kb_A P_B$  ، ويلاحظ أن سرعة التفاعل تتناسب مع ضغطي الغازين المتفاعلين . وعندما تكون المادة  $A$  فقط ضعيفة الامتزاز تصبح سرعة التفاعل كما في :

$$- \frac{dP_A}{dt} = \frac{kb_A b_B P_A P_B}{(1 + b_B P_B)^2} \quad (17)$$



وعندها تتناسب سرعة التفاعل طردياً مع ضغط الغاز وقد تسبب المادة B اعاقاً لمسيرة التفاعل عند ازدياد ضغطها قياساً بضغط المادة A . وعندما تكون المادة B قوية الامتزاز يمكن كتابة :

$$-\frac{dP_A}{dt} = \frac{k b_A P_A}{b_B P_B} \quad (18)$$

والدور المعيق لجزيئات المادة B واضح في المعادلة (18) لأن هذه الجزيئات ستغطي غالبية سطح العامل الحافز وأن المواقع المبعثرة الباقية فقط ستكون جاهزة لاستقبال جزيئات A التي تعاني امتزازاً ضعيفاً عليها .

### (ج) العوامل الحركية وتركيب العامل الحافز :

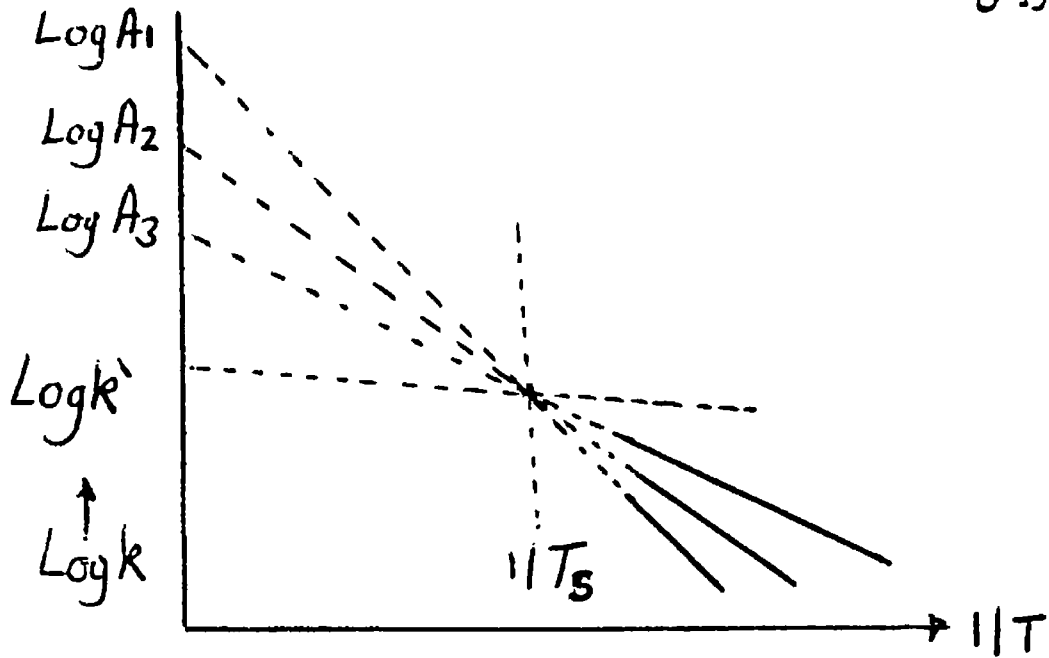
درست تفاعلات كيميائية مختلفة على العديد من العوامل الحفازة لغرض معرفة تأثير التركيب الألكتروني والتركيب الهندسي للعوامل الحفازة في الفعل الحفزي وفي مسيرة التفاعلات . وقد درست تغيرات الفعل الحفزي في سلسلة من الفلزات المستخدمة كعوامل حفازة في تفاعل كيميائي معين . واستخدمت كذلك سلسلة من السبائك في دراسة مماثلة . كما وكان بالإمكان دراسة تفاعل كيميائي على فلز معين عند ظروف تركيبية مختلفة . والنتائج المستخلصة من هذه الدراسات تدل على أن تغيرات الفعل الحفزي تنجم عن تغيرات طاقة التنشيط E أو من تغيرات العوامل السابق للمقدار الأسى ، أى المقدار A في معادلة السرعة ، أو من تغيرات E و A معاً . وتقاس الفاعلية بدلالة ثابت السرعة النوعى للتفاعل (k) أو بكفاءة أقل بدلالة سرعة التفاعل عند ضغط جزئى ثابت . ويزداد مقدار عدم الدقة عند استخدام السرعة بدلاً من ثابت السرعة النوعى بسبب التغير الذى يحصل أحياناً في مرتبة التفاعل عند تغير درجة الحرارة .

أن العلاقة التى تربط E بـ A بالنسبة لتفاعل معين على سلسلة مترابطة من العوامل الحفازة هـ :

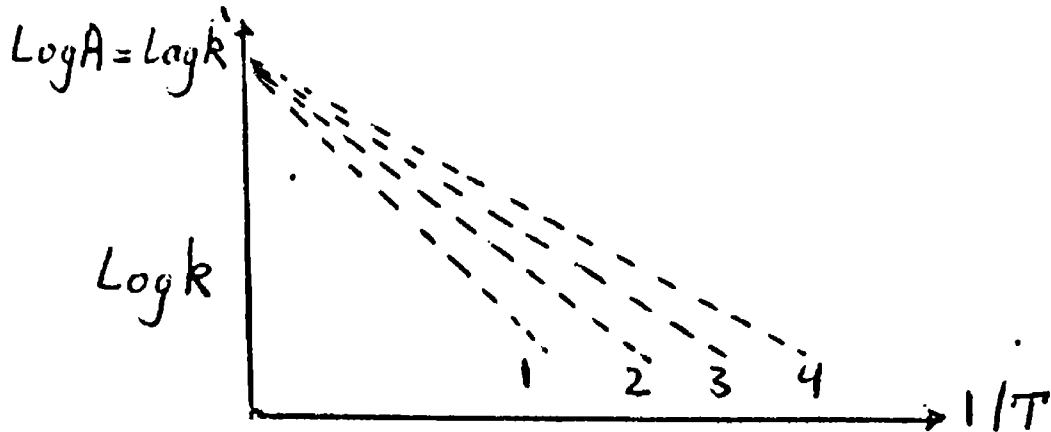
$$\log A = mE + c \quad (19)$$

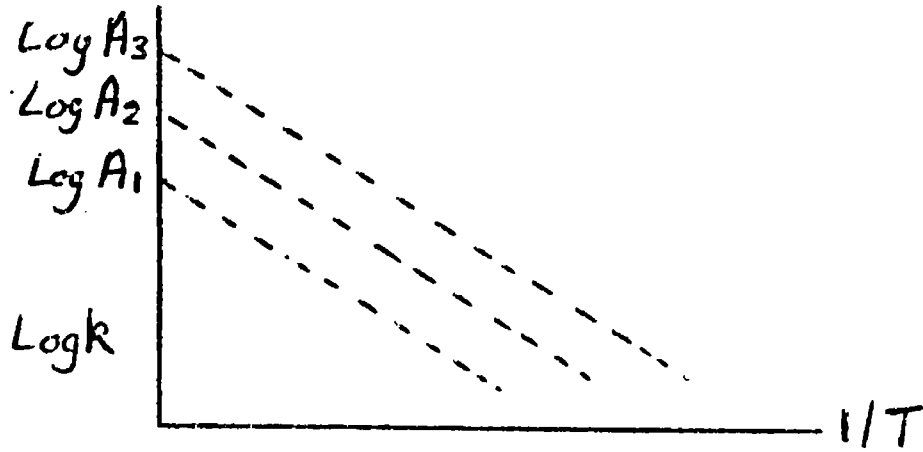
وتدعى هذه العلاقة بتأثير التعويض (Compensation Effect) أو بقاعدة ثيتا (Theta Rule) . والاسم الأول أكثر دلالة لأن الزيادة في قيمة E عند ثبوت log A تدل على سرعة أقل للتفاعل ، بينما الزيادة في قيمة log A عند ثبوت قيمة E تشير إلى سرعة أعلى . أما الزيادة أو النقصان الذى يحصل في E و log A في آن واحد ينتج

عنهما التعويض . وعندما يحدث مثل هذا التعويض فإنه يصبح بالإمكان إحداث تغيرات محسوسة في  $E$  و  $\log A$  في سلسلة من العوامل الحفازة دون حدوث تغير محسوس في الفعل الحفزي . وتحدث تغيرات محسوسة في الفعالية عند انعدام تأثير التعويض ، أى عندما تتغير قيم  $E$  وحدها أو قيم  $\log A$  وحدها والمقدار  $c$  في المعادلة (12) ثابت . وعند وجود تأثير التعويض المعبر عنه بالمعادلة (19) فإنه لابد من وجود درجة حرارة متميزة مثل  $T_s$  التي تتساوى عندها كافة سرع التفاعل كما في الشكل (25) . ولابد من الأخذ بنظر الاعتبار ثلاث حالات أخرى معبر عنها في الشكل (26) التي لا تشتمل على تأثير التعويض . والجدول (2) يلخص حالات التعويض وغير التعويض .



الشكل (٢٥) تأثير التعويض في حركية تفاعل غير متجانس برسم لوغاريتم ثابت السرعة ( $\log k$ ) مقابل مقلوب الدرجة الحرارية المطلقة ( $1/T$ ). تمثل  $T_s$  الدرجة الحرارية التي تتساوى عندها السرعة .





الشكل (٣٦) يمثل عدم وجود تأثير تعويض حيث يلاحظ تصغير قيم  $\log A$  وثبوت قيمة  $E$ .

### الجدول (٢)

العلاقة بين  $E$  و  $\log A$  حيث  $E$  طاقة تنشيط التفاعل و  $A$  عامل التردد

الحالة	المقدار المتغير في معادلة التعويض	المقدار الثابت في معادلة التعويض	$T_s \left( \frac{1}{T_s} \right)$
تعويض اعتيادي	$\log A, E$ معاً	-	$0 < T_s < \infty$
لا يوجد تعويض	$E$ فقط	$\log A$	$0 < (1/T_s) < \infty$
مضاد التعويض	$\log A, E$ معاً	-	سالب
لا يوجد تعويض	$\log A$ فقط	$E$	صفر أو خيالي

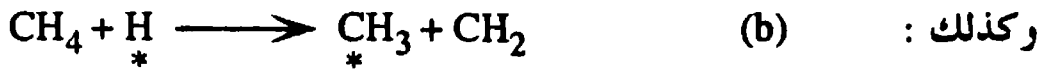
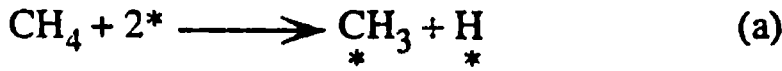
تفاعلات تشتمل على الامتزاز والفعل الحفزي :

أولاً - تفاعلات تبادل الهيدروكربونات المشبعة مع الديوتيريوم :

الهيدروكربونات المشبعة (Saturated Hydrocarbons) تشتمل على الكيثرانات في روابط من نوع سيجما ( $\sigma$ ) ، ولذا فإن امتزاز هذه الهيدروكربونات على سطوح المواد الصلبة لابد أن يكون مصحوباً بالتفكك . والهيدروكربونات التي تضم أكثر من ذرة كاربون فإنها تعالي امتزازاً على السطوح مصحوباً بانكسار أما الروابط بين الكربون والهيدروجين أو بين ذرتي كربون متجاورتين ، وقد تحدث الحالتان معاً .

عرفت ميكانيكتان لامتزاز الهيدروكربونات يمكن توضيحها بالاستعانة بامتزاز

الميثان :



والميكانيكية (b) تتطلب ذرات هيدروجين ممتزة على السطح . وتولد مثل هذه الذرات الممتزة من الامتزاز وفق الميكانيكية (a) التي تشتمل على امتزاز الميثان على سطح نظيف خال من الدقائق الممتزة . وقد تنتج ذرات الهيدروجين الممتزة اللازمة للميكانيكية (b) من امتزاز الهيدروجين الجزيئي في حالة توفره في الحالة الغازية . وعندما يشتمل الهيدروكربون المشبع على نوعين أو أكثر من رابطة الكربون إلى الهيدروجين فإن السؤال الذي يتبادر إلى الذهن هو : أى من هذه الروابط سيتعرض إلى الانكسار في عملية الامتزاز . والواقع أن الإجابة على هذا السؤال ليست سهلة . فالرابطة بين الكربون الثانوى إلى الهيدروجين أكثر استعداداً للانكسار عند امتزاز البروبان على السطح من الكربون الأولى ، كما وأن الامتزاز المصحوب بتفكك الرابطة الأولية ممكن أيضاً ، وفيما يلي بعض الأمثلة على امتزاز الإيثان والبروبان وتراكيب الحالة الممتزة .

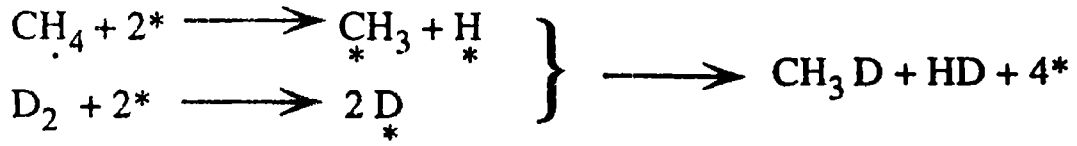
الهيدروكربون	تركيب الحالة الممتزة	الاسم
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> - $\underset{*}{\text{CH}_2}$	الامتزاز الأحادي للإيثان
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> - $\underset{**}{\text{C}} \text{H}$	الامتزاز الثنائي للإيثان (1,1)
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>3</sub> - $\underset{*}{\text{CH}}$ - CH <sub>3</sub>	الامتزاز الأحادي للبروبان (2)

وهناك بعض الشك فيما إذا كان شق الهيدروكربون المتكون عند امتزاز الإيثان أول الأمر هو شق الإثيل ، وإن بإمكان مثل هذا الشق فقدان هيدروجين آخر لتكوين الإيثان على موقعين (1,2) ، أى لتكوين إثيلين ممتز ، على السطوح الفلزية حتى في درجات الحرارة التي تقل عن تلك التي يقترب فيها الثبات الثيرموديناميكي للإثيلين إلى ثبات الإيثان وعلى أى حال ، فإن الامتزاز المصحوب بالتفكك على بعض الفلزات كالتنجستن والنيكل سيستمر حتى يتكون الميثان في نهاية الأمر كما في :

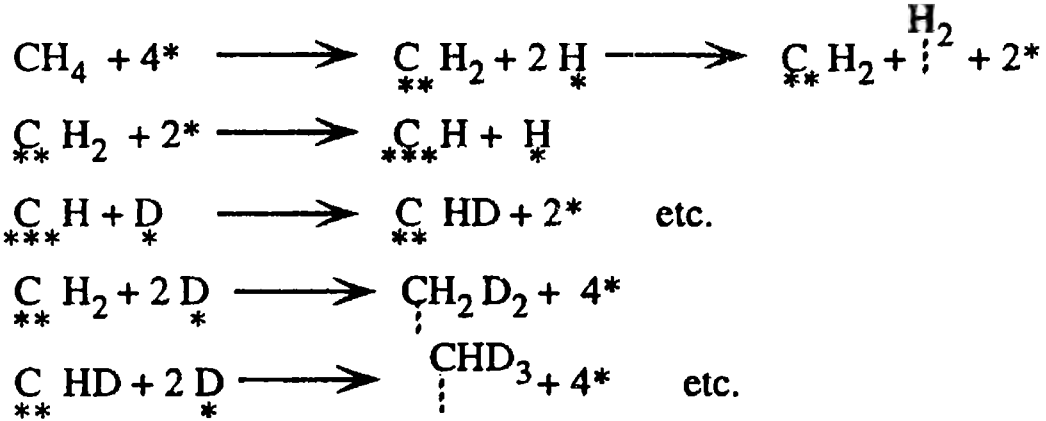


تمت دراسة امتزاز وتفكك الميثان والإيثان على سلسلة من الرقوق الفلزية وكان الإيثان دوماً أكثر قدرة واستعداد على الامتزاز من الميثان . وكان الامتزاز على رقوق الفلزات Ti ، Ta ، Cr ، Mo ، W ، Rh ، Pd قليلاً ، وإن تزايد الامتزاز مع ارتفاع درجة الحرارة كان قليلاً أيضاً . والتنجستن أبدى قدرة أكبر على الامتزاز ، ولكن مقدار الامتزاز كان أقل بكثير من المقدار اللازم لتغطية كل السطح ، وتدل هذه النتيجة على التناقض السريع لحرارة الامتزاز ، وعلى التزايد الكبير لطاقة التنشيط ، مع زيادة تغطية السطح بالمادة الممتزة . والتنجستن يمتاز الميثان بسرعة في درجة الصفر المئوي ، ولكن تفكك الغاز على سطح الفلز لا يتم إلا في درجات الحرارة التي تزيد على 60 مئوية . أما الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق الحديد والنيكل فإنه يصبح ملحوظاً فقط في درجات الحرارة التي تزيد على 170 و 140 مئوية على التوالي . ويتم امتزاز الإيثان على التنجستن والنيكل في درجة الصفر المئوي مع حدوث بعض التفكك ، أما على سطح الحديد فإن امتزاز الإيثان يصبح محسوساً في درجات الحرارة التي تزيد على 77 مئوية ، ومع ذلك فإن مقدار التفكك يكون ضئيلاً . إن فعالية الامتزاز العالية للإيثان تعزى بصورة جزئية إلى طاقة تفكك رابطة الكربون مع الهيدروجين التي تقل بحوالي (5) كيلو سعرات للمول الواحد عما في الميثان . والفعالية العالية لفلز التنجستن في امتزاز الهيدروكربونات موازية عموماً مع فعالية العنصر لامتزاز الغازات الأخرى . أما التناقض السريع لحرارة الامتزاز على التنجستن فإنه ينجم عن وجود إعاقة تركيبية في عملية الامتزاز على المواقع المجاورة لتلك التي تغطي بالغاز أول الأمر . أما الخطوة المقررة لسرعة تفكك الهيدروكربون على سطح الفلز فإنها لا بد أن تشتمل على تفكك شق الهيدروكربون المتكون على السطح أول الأمر . وقد وجد أن طاقة تنشيط الامتزاز المصحوب بالتفكك على رقوق التنجستن والنيكل تبلغ 16 ، 19.5 كيلو سعر للمول على التوالي في حين كانت قيمة عامل التردد (Frequency Factor) للفلزين في حدود  $5 \times 10^{21}$  جزيئة على السنتيمتر المربع في الثانية . وكانت طاقة تنشيط امتزاز الإيثان على مسحوق الحديد 20 كيلو / سعر للمول وعلى مسحوق الحديد المرقى  $K_2O$  في حدود 25 كيلو سعر للمول . وأدت زيادة كمية  $K_2O$  في مسحوق الحديد إلى زيادة قدرة الفلز على أداء تفاعل إزالة الهيدروجين من الهيدروكربون وزيادة معدل عدد ذرات الهيدروجين الباقية على السطح مع الهيدروكربون الممتز .

ولقد درست تفاعلات تبادل الهيدروكربونات الممتزة على الرقوق الفلزية مع الديوتيريوم الجزيئي المضاف من الحالة الغازية ، واقترحت الميكانيكية التالية لتكوين الناتج الأولى للتبادل  $CH_3D$  :



أما النواتج الأخرى لتفاعل التبادل فإنها تتكون من خلال عمليات تبادل مضاعفة تشتمل في الغالب على شق الميثيلين ( Methylene Radical ) التي تضم ذرات هيدروجين لها قدرة كبيرة على التبادل مع الديوتيريوم كما في :



وتسبب زيادة نسبة ضغط الديوتيريوم إلى ضغط الميثان زيادة في كمية  $\text{CD}_4$  الناتج قياساً بكميات  $\text{CHD}_3$  و  $\text{CH}_2 \text{D}_2$  وذلك بسبب زيادة فرصة تكوين ذرات هيدروجين ممتزة على السطح. وتدل نتائج حركيات تفاعل التبادل على أن عملية التبادل تجري على فلز التنجستن بطاقة تنشيط وعامل تردد منخفض قياساً بالفلزات الأخرى . ويحدث تفاعل التبادل للإيثان بدرجة حرارة تقل بحوالى  $40^\circ$  عن الميثان . ويبين الجدول التالى قيم طاقة التنشيط وعامل التردد بالنسبة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الرقوق الفلزية .

الفلز	المدى الحراري ( $^\circ\text{C}$ )	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	log A	log (rate) at $150^\circ\text{C}$
W	- 80 - (- 29)	8.2	23.7	19.5
Mo	- 50 - 0	7.0	21.5	17.9
Ta	- 44 - 0	7.8	21.9	17.8
Zr	158 - 192	15.4	23.5	15.6
Cr	149- 512	23.4	23.4	16.2
V	102 - 260	20.7	26.8	16.1
Ni	162 - 195	18.0	23.8	14.5
Pt	134 - 192	12.5	22.3	15.9
Pd	145 - 207	21.4	25.8	14.8
Rh	0 - 70	11.7	24.0	18.0

حيث A عامل التردد ويعبر عنه بعدد الجزئيات فى السنتيمتر المربع فى الثانية ويلاحظ من معلومات هذا الجدول أن طاقات التنشيط لتفاعل التبادل منخفض على رقوق فلزات W ، Mo ، Ta لأن طاقات تنشيط الامتزاز على هذه الفلزات هى الأخرى منخفض ، والفلزات الثلاثة هذه تمتاز بتركيب مكعب مركزى الجسم . ويبين الجدول التالى النواتج المختلفة لتفاعل تبادل الإيثان مع الديوتيريوم على مجموعة من الفلزات .

النسبة المئوية لمكونات ناتج التبادل						
الفلز	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> D	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> D <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> HD <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> D <sub>6</sub>
W	79.1	12.2	5.2	2.0	0.9	0.6
Mo	82.2	14.1	3.0	0.7	0.0	0.0
Ta	81.3	15.0	13.1	0.6	0.0	0.0
Zr	52.4	17.1	5.1	4.3	7.0	14.1
Cr	47.2	18.0	6.6	6.0	7.2	15.0
V	46.3	19.2	5.7	5.1	7.5	16.2
Ni	40.4	10.1	4.0	5.1	10.1	30.3
Pt	19.4	17.3	12.2	10.2	15.3	25.5
Pd	5.0	5.9	7.9	10.9	18.8	51.5
Rh	4.8	2.9	4.3	7.1	17.1	63.8
Co	-	-	5.3	10.5	21.0	63.2

يتبادل البروبان مع الديوتيريوم بقدرة وكفاءة أعلى من الميثان والإيثان على السطوح المختلفة . وقد وجد أن طاقة تنشيط تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على العامل الحافز النيكل فى حدود (19) كيلو سعر للمول ، كما وكانت سرعة التفاعل كما فى العلاقة :

$$\text{Rate} = k [C_3H_8]^{0.62} [D_2]^{-0.76}$$

أى أن زيادة ضغط الديوتيريوم يسبب نقصاناً فى سرعة تفاعل التبادل . ويبين الجدول التالى النتائج المستحصلة لحركيات تفاعل تبادل البروبان مع الديوتيريوم على رقوق أربعة فلزات :

الفلز	المدى الحراري (°C)	طاقة التنشيط (كيلو/سعر للمول)	log·A	log (rate) at 20°C
W	- 82 - (- 24)	9.0	21.7	14.1
Rh	- 25 - (- 16)	13.3	25.0	13.5
Ni	- 47 - 0	1.4	21.7	12.7
Pd	146 - 185	23.7	26.0	5.6

وقد عبر عن كل من A والسرعة بدلالة عدد الجزيئات في السنتيمتر المربع في الثانية الواحدة . كما وإن ميكانيكية تفاعل التبادل مشابهة لما في الإيثان مع وجود فارق واحد هو وجود حالتين مختلفتين لشق البروبيل الممتاز . ويبين الجدول التالي النواتج المختلفة لتفاعل التبادل مع البروبان على رقي فلزي Rh ، Pd .

تركيب مكونات التبادل								الفلز	درجة الحرارة
d <sub>8</sub>	d <sub>7</sub>	d <sub>6</sub>	d <sub>5</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>3</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>1</sub>		
27.6	23.1	13.3	5.0	7.5	10.0	7.5	6.0	Rh	- 24°C
805	12.5	3.5	1.0	1.0	0.4	0.6	1.0	Pd	146
81	12	4	1.0	<0.7	1.5	1.0	-	Pd	185

ويتبادل البيوتان مع الديوتيريوم على شريط البلاتين المبلتن بطاقة تنشيط تقل مع ارتفاع درجة الحرارة من 26 إلى 95 مئوية .

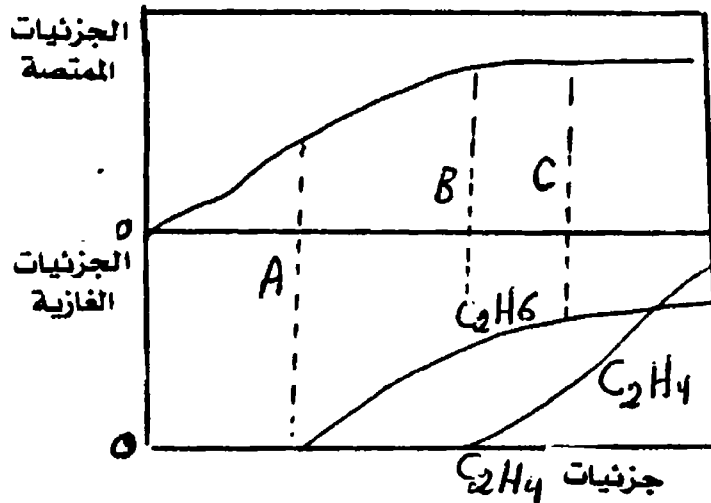
والسايكلوبنتان (Cyclopentane) يعاني امتزازا على السطوح الفلزية على هيئة شق السايكلوبنتيل (Cyclopentyl Radical) ، ويحدث التبادل مع الديوتيريوم عندئذ بميكانيكية مشابهة لما في الإيثان ، وأن نقطة اتصال الشق بالسطح تساعد على حركة الحلقة . ويمكن مبادلة خمس من ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل بذرات الديوتيريوم وفق الخطوات الآتية : -



ويحتاج تبادل بقية ذرات الهيدروجين في جذر السايكلوبنتيل إلى طاقة تنشيط أعلى بحوالي 8 كيلو سعرات للمول . ويجرى تفاعل التبادل بالنسبة للسايكلوهيكسان بأسلوب مشابه لتبادل السايكلوبنتان . وقد وجد أن رتبة التفاعل بالنسبة للسايكلوهيكسان على فلزي Mo و Pd تكون (1.0) و (0.9) على التوالي ، أما بالنسبة للديوتيريوم فتكون الرتبة (0.6 -) و (1.0 -) على التوالي . وقد أظهر التنجستن والمولبدنيوم فعالية أكبر في امتزاز السايكلوهيكسان وفي تفاعل التبادل مع الديوتيريوم .

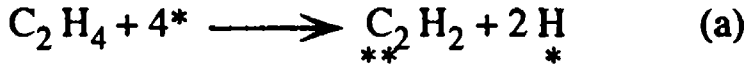
### ثانياً : هدرجة الأوليفينات : Hydrogenation of Olefins

هناك دراسات كثيرة تخص امتزاز الاثيلين على الرقوق الفلزية وعلى المساحيق والمواد الصلبة المختلفة . فالاثيلين يعاني امتزازاً سريعاً على رق النيكل ويختفى الغاز المضاف من الحالة الغازية تاركاً ضغطاً صغيراً في حدود  $10^{-3}$  تور ، وهذا واضح في الشكل (27) لغاية بلوغ الحد A . إن كمية الامتزاز المناظرة لهذا الحد تقدر بحوالي 25% من الطبقة الجزيئية الكاملة . والإضافات التالية للاثيلين المضاف تعرضت إلى الاختفاء التام ولكن العملية كانت مصحوبة بانبعثات غاز الإيثان . والمرحلة التي استمر فيها انبعثات الإيثان عقب امتزاز الاثيلين محصورة في المدى من A إلى B في الشكل (27) . وامتزاز الاثيلين عقب تجاوز الحد B ولغاية بلوغ الحد C كان يتم بسرعة بحيث أن امتزاز جزيئة الاثيلين كان مصحوباً بامتزاز جزيئة إيثان . وأصبح امتزاز الاثيلين على رق النيكل بطيئاً جداً عقب تجاوز الحد C .

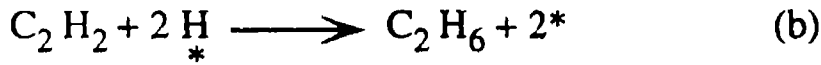


الشكل (٢٧) الامتزاز الكيميائي على رقوق النيكل

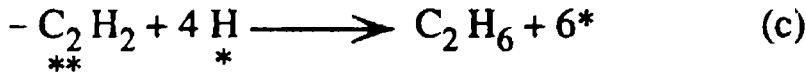
وافترض أن امتزاز الاثيلين يتم على سطح الفلزات مصحوباً بالتفكك وفق الميكانيكية :



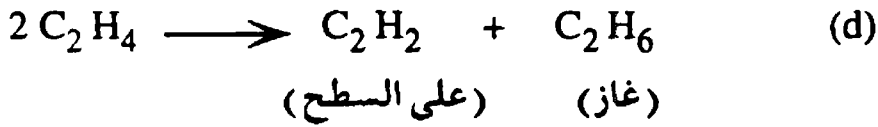
ويعتبر معقد السطح  $\text{C}_2\text{H}_2$  المتكون بقية استيلينية ، وهذا التفاعل كان يجري في المراحل الأولى من الامتزاز لغاية بلوغ الحد A . والتفاعل الذى كان يتم عقب تجاوز الحد A يشتمل أما على تفاعل الاثيلين من الحالة الغازية مع الهيدروجين الممتز على السطح كما فى : -



أو تفاعل معقد السطح مع الهيدروجين الممتز لتكوين الإيثان وفق المعادلة :

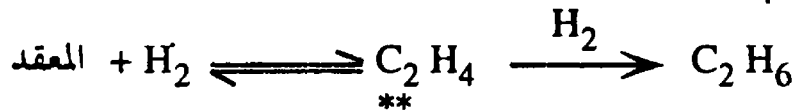


وبذا تتحرر مواقع امتزاز تستعمل فى امتزاز كميات أخرى من الاثيلين . وقد وجد أن التفاعل (b) يجري بسرعة كبيرة والتفاعل (c) ببطء شديد على رقوق النيكل . والتفاعل من نوع (c) كان ملحوظاً عند استبدال النيكل بالبلاديوم . والعملية التى حدثت عند بلوغ النقطة B تشتمل على : -



وتدعى الخطوة (d) بتفاعل الهدرجة الذاتية (Self Hydrogenation Reaction) . ولا تحدث مثل هذه الخطوة عند امتزاز الاثيلين على رق النيكل فى درجة (-78) مئوية . كما وأن مثل هذه الخطوة تكون صغيرة على البلاديوم فى مثل هذه الدرجة الحرارية حيث يبقى معظم الاثيلين الممتز على ارتباط بالسطح بدون تفكك ، ولكن مع انكسار الرابطة باى ( $\pi$ ) وتكوين رابطتين للكربون مع ذرتى فلز كما هو ظاهر فى الشكل (28) .

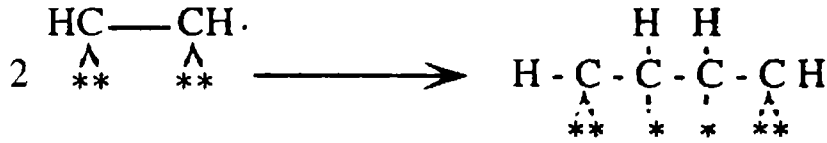
ويمكن للسطح المغطى بالبقايا الاستيلينية ( المعقدات ) الناتجة من امتزاز وتفكك الاثيلين على السطوح الفلزية أن تتفاعل مع الهيدروجين المضاف لتكوين الايثان وفق المعادلة : -



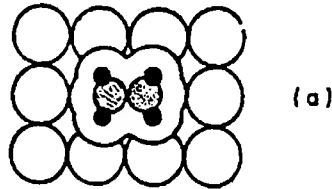
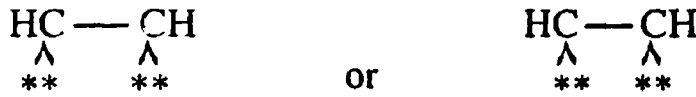
وقد لوحظ مثل هذا التفاعل على رقوق البلاديوم في درجة الصفر المئوي ، كما  
ولوحظ ببطء أشد على النيكل في درجة الحرارة الاعتيادية . وتبدى البقايا الاستيلينية  
استعداداً للتبلمر وتكوين هيدروكاربونات مبلمرة كما في :-



أو بموجب المعادلة :-



وتدل المعلومات المتوفرة بأن امتزاز الاثيلين على سطوح المواد الصلبة يتم بإحدى  
أو كلتا الصيغتين التاليتين :



الشكل (٢٨) امتزاز الاثيلين على المستوي البللوري للنيكل  
(a) شكل عند النظر إلى السطح من الأعلى .  
(b) شكل جانبي لذرات النيكل وهي تمتز الاثيلين .

ويتم امتزاز الأوليفينات الأخرى على نفس النوال . فالأوليفين  $R_a HC = CHR_b$  يعانى امتزازاً على السطوح بالشكل التالى :



ويمكن لمعقدات السطح الناجمة عن امتزاز الأوليفينات المساهمة فى تفاعل التبادل مع الديوتيريوم لتكوين نواتج تحتوى على نسب مختلفة من الديوتيريوم ، فإذا أضيف الديوتيريوم  $D_2$  إلى السطح المغطى بالأوليفين الممتز فإنه يعانى امتزازاً على السطح :

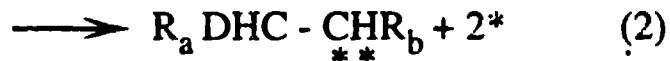
$$D_2 + 2* \longrightarrow 2 D_*$$

ويساهم الديوتيريوم الممتز فى أحداث نوعين من العمليات :

( أ ) إضافة ذرة ديوتيريوم واحدة إلى الأوليفين الممتز وتكوين شق الالكيل الممتز الذى يمثل حالة الهدرجة الذاتية .

( ب ) إضافة ذرتى ديوتيريوم إلى الأوليفين الممتز وتكوين بارافينات تشتمل على ذرات ديوتيريوم التى سرعان ما تنطلق إلى الحالة الغازية . وتدعى هذه الإضافة بميكانيكية الإضافة المباشرة Direct Addition Mechanism .

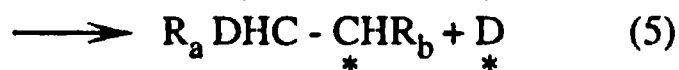
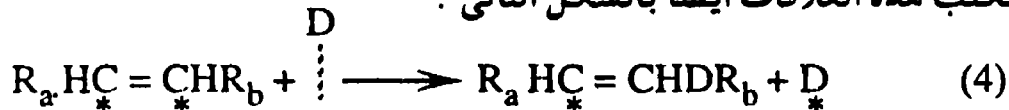
وتعبر المعادلات التالية عن نوعى الإضافة المذكورتين فى ( أ ) و ( ب ) :



وكذلك :

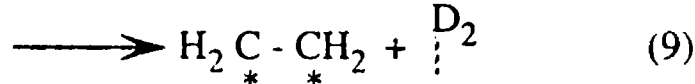
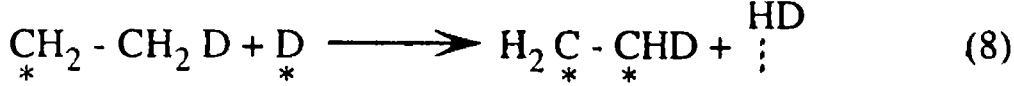
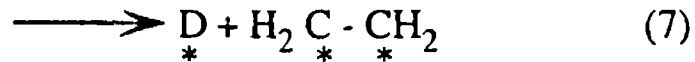
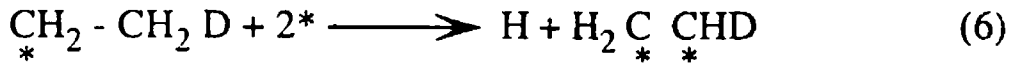


وتكتب هذه العلاقات أيضاً بالشكل التالى :

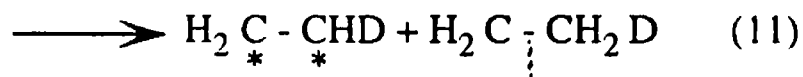


ولابد من دراسة هذه الخطوات بالنسبة لتفاعلات تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم ، والاحتمالات المتوقعة كثيرة منها :

(١) الاحتمال الأول : ويشتمل على امكان حدوث معكوس الخطوات (1) ، (2) ، (4) ، (5) كما فى :

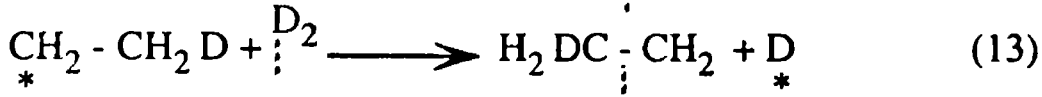
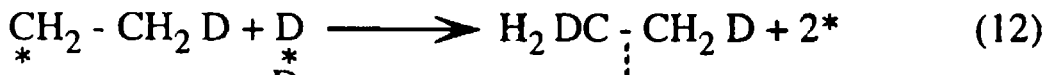


(٢) الاحتمال الثانى ، ويشتمل على تحول الجذور الممتزة نفسها إلى إيثان ديوتيرى (Deuterated Ethane) ممتز على السطح وفق العلاقة :

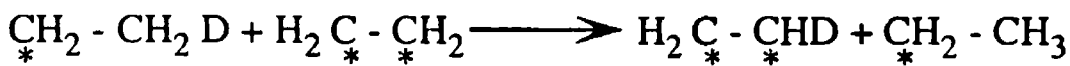


وهذا الاحتمال صغير فى حالة تبادل الاثيلين مع الديوتيريوم .

(٣) الاحتمال الثالث : قد يحدث تفاعل بين شق الاثيل الممتز مع ذرة أو جزيئة ديوتيريوم ممتزة لتكوين الإيثان .

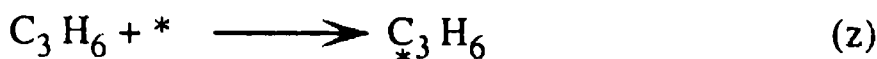
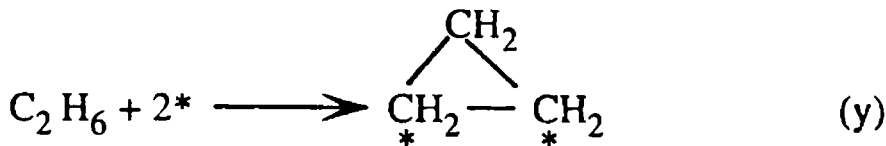
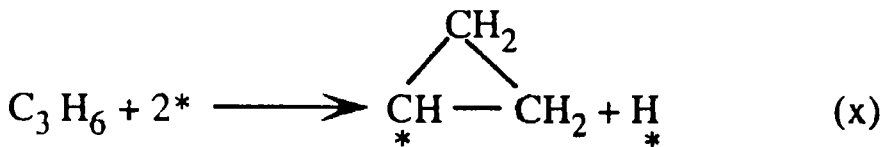


(٤) والاحتمال الرابع : يشتمل على التفاعل :

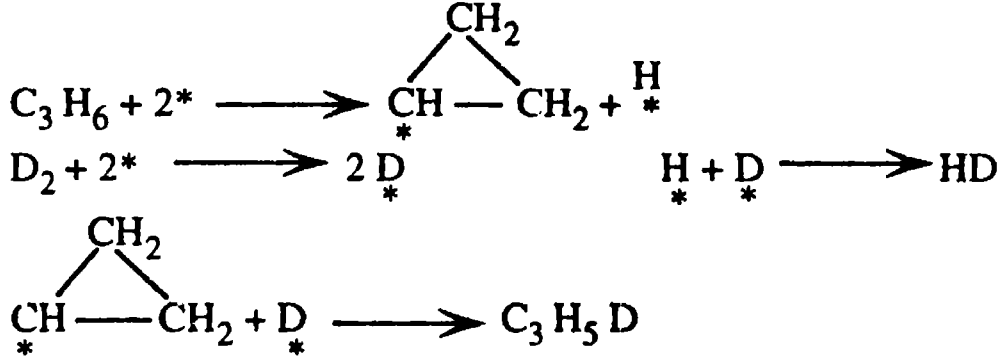


والسايكلوبروبان يعانى امتزازاً قوياً على السطوح الفلزية فى درجات الحرارة

الاعتيادية . وهناك ثلاثة احتمالات لصيغة الدقيقة الممتزة على السطح :

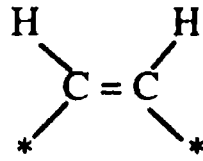


والمعلومات المتوفرة تدل على حدوث الامتزاز بنسبة كبيرة وفق الصيغة (z) مع حدوث الخطوة (x) بنسبة صغيرة ، أما الخطوة (y) فإنها نادرة الحدوث . وتتفق هذه النتائج مع محدودية تفاعل التبادل الذي يحدث بين السايكلوبروبان الممتز والديوتيريوم :



### ثالثا - هدرجة الاستيلين والمركبات الاستيلينية :

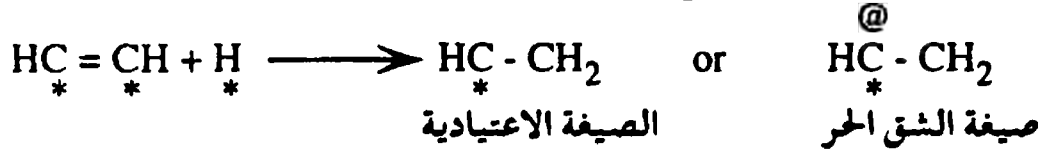
درس امتزاز وهدرجة المركبات الاستيلينية باهتمام أقل من دراسة امتزاز وهدرجة الأوليفينات . والمعتقد أن قلة المعلومات المتوفرة عن امتزاز وهدرجة المركبات الاستيلينية ناتج عن تعقد التفاعلات المشتملة على الامتزاز والهدرجة . ووجد أن امتزاز الاستيلين على العامل الحافز النيكل يؤدي إلى تكوين الاثيلين في عملية هدرجة ذاتية على سطح العامل الحافز . وتدل الدراسات الطيفية لامتزاز الاستيلين على العوامل الحفازة على حدوث الامتزاز الجزيئي من خلال انفتاح الرابطة باى ( $\pi$ ) الأولى وتكوين رابطتين مع موقعين على سطح العامل الحافز في تركيب شبيه بالاثيلين كما في :



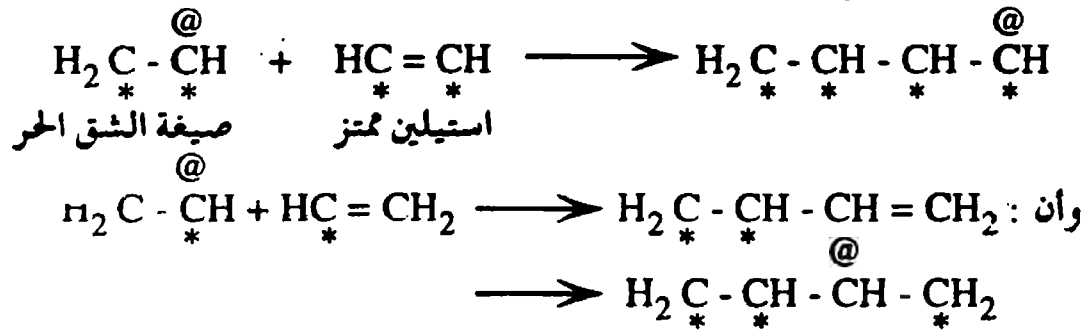
كما وأمكن تمييز شق الاثيل على السطح في بعض الحالات . كما وحصلت حالات تسمم على بعض السطوح نتيجة الامتزاز الشديد وتكوين بعض البقايا الكربونية .

والموقع أن تكون حرارة امتزاز الاستيلين أو مشتقاته أكبر من حرارة امتزاز الأوليفين المناظر بحوالى ستة كيلو سعر للمول . وهذا الفرق في حرارة الامتزاز يلعب دوراً في اختلاف نواتج تفاعل الهدرجة والتبادل في الحالتين وأن عدم التشبع للحالة الممتزة عند امتزاز الاستيلين على السطوح يساعد على حدوث تفاعل البلمرة أثناء هدرجة

الاستيلين . ويلعب شق الفيل المتز دوراً في عملية البلمرة (Absorbed Vinyl Radical) . ويمكن لهذا الشق الوجود بصيغتين : الصيغة الاعتيادية وبصيغة الشق الحر (Free Radicel state) كما في :

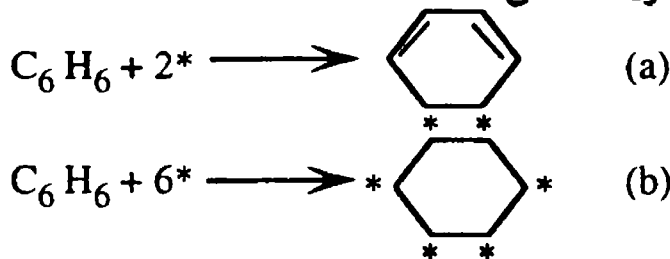


ويعتمد توافر صيغة معينة من الصيغتين على الرابطة التي ستعاني الانكسار بعد الهجوم من قبل ذرة الهيدروجين ، هل ستكون رابطة الكربون إلى ذرة السطح ( ذو فلز مثلاً ) أم رابطة باي . أن صيغة الشق الحر تساعد على إثارة عملية البلمرة الفيلية (Vinyl polymerization) والتي تكون فيها جزيئات الاستيلين المتمزة الوحدات الأولية الأحادية للبلمرة :



#### رابعاً - هدرجة المركبات الأروماتية :

أن دراسات الامتزاز للمركبات الأروماتية قليلة قياساً بتلك التي تخص المركبات الأليفاتية . والمتفق عليه أن امتزاز المركبات الأروماتية على السطوح يكون مصحوباً بفقدان هذه المركبات لطاقت رنينها (Resonance Energies) . ولوحظت صيغتان لامتزاز البنزين على السطوح الفلزية كما في :



وكان امتزاز البنزين على رقوق فلزات النيكل والبلاتين والحديد مصحوباً بإنبعاث الهيدروجين . كما ولوحظ حدوث تفاعل التبادل مع الديوتيريوم على هذه السطوح الفلزية . والامتزاز كما في الصيغة (b) تصاحبه صعوبات تركيبية وهندسية





### خامساً - هدرجة المجاميع غير المشبعة :

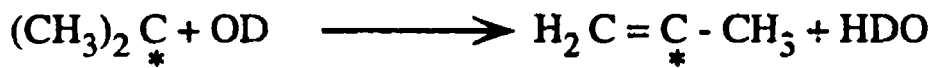
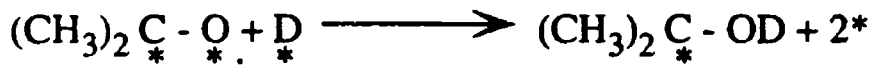
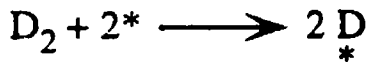
هناك خطان لسير تفاعل هدرجة الكيتونات .

( أ ) إضافة الهيدروجين إلى الرابطة المزدوجة التي تربط الكربون بالأوكسجين والتي تؤدي إلى تكوين الكحول الثانوى .

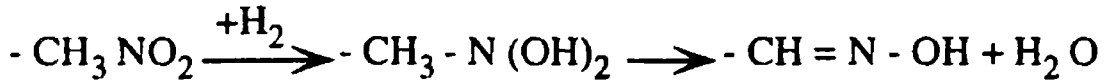
( ب ) هدرجة مجموعة الهيدروكسيل مع تكوين الهيدروكربون الناظر والماء .

وتبين المعادلات التالية تفاعل التبادل بين الكيتون الممتز والديوتيريوم على

السطوح الفلزية :



وهناك صعوبة فى اختزال مجموعة الكاربوكسيل ( - COOH ) باستعمال العوامل الحفازة . لوحظ أنه عند اختزال حامض الخليك بوحود البلاتين بدرجة 200 مئوية وضغط 290 جو يتكون مزيج من الايثانول ( بنسبة 43% ) واسينات الاثيل ( بنسبة 30% ) ومواداً أخرى . ويعزى تكون اسينات الاثيل إلى تفاعل الايثانول مع حامض الخليك غير المتفاعل . أما اختزال مجموعة النترو المرتبطة بنظام آليفاتى أو أروماتى فإنه يتم بسهولة باستعمال الهيدروجين على سطوح العوامل الحفازة كالنيكل والحديد ، وأن التفاعل باعث لكمية كبيرة من الحرارة ، ولابد من إزالة الحرارة الزائدة منعا لارتفاع درجة الحرارة والعواقب المترتبة عليه . وينتج من اختزال مركبات النترو الأروماتية الأمينات المناظرة ، كما وأن مركبات النترو الثنائية والثلاثية تعطى أمينات ثنائية وثلاثية . كما وجرى اختزال مجموعة النترو إلى اوكزيم .



ويتفاعل الاوكزيم مع مولين من الهيدروجين كما فى :

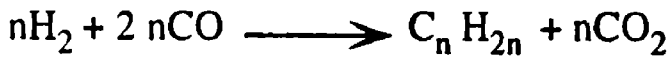
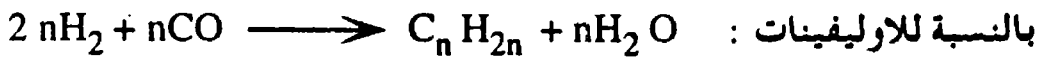
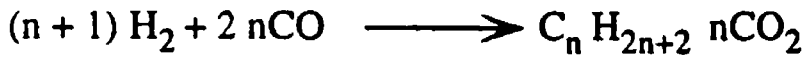
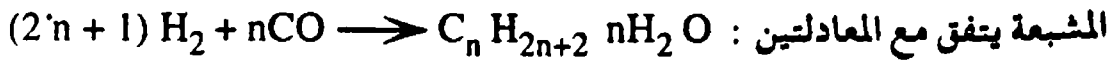


وقد يعانى الاوكزيم تفاعلات جانبية أخرى .

### سادساً - تفاعلات فيشر - ترويش :

أن الجزيئات التي كانت تعاني الاختزال في تفاعلات الهدرجة السابقة تعطى نواتج تشتمل على نفس العدد من ذرات الكربون باستثناء حالة هدرجة الأستيلين ومشتقاته التي اشتملت على تفاعلات بلمرة وتكوين نواتج تحتوي على ذرات كربون أكثر من المواد المتفاعلة . والموضوع الحالي يعالج نظاماً يشتمل على تفاعلات بلمرة تجرى بسهولة أكثر مما في حالة الاستيلين . ويشتمل النظام على امتزاز الهيدروجين وآحادى أو أكسيد الكربون على بعض العوامل الحفازة مكوناً مواداً على السطح لا تلبث أن تعاني تفاعلات بلمرة . ويعرف مجموع هذه التفاعلات بتفاعلات فيشر - ترويش أو بمصنوع فيشر - ترويش (Fischer-Tropsch Synthesis) ، وذلك تكريماً لمكتشف هذه التفاعلات . والنواتج الواضحة للتفاعل المشتمل على العامل الحافز متنوعة منها الميثانول والميثان ، وقد يكون أبصاً السررمالدهايد . والأكاسيد المستخدمة كمعامل مساعدة تساعد على تكوين الميثانول بكفاءة عالية . كما وأن تكوين الميثان يتم بكفاءة أعلى عند استخدام الفلزات كمعامل حفازة .

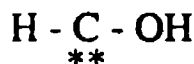
وتعبر المعادلات التالية عن التفاعلات المختلفة التي تحدث على سطوح العوامل الحفازة باستخدام الهيدروجين وآحادى أو أكسيد الكربون . أن تكوين الهيدروكربونات



أما بالنسبة لتكوين الكحولات ، فإن :

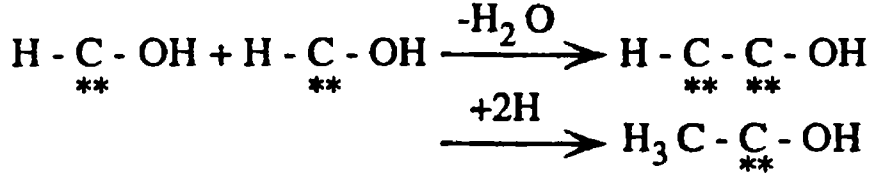


إن كافة هذه التفاعلات طاردة للحرارة . والفلزات النشطة في تفاعلات فيشر - ترويش هي الحديد والكوبالت والنيكل والروثيوم ، وكان النيكل أقل هذه الفلزات كفاءة . والمعتقد أن امتزاز آحادى أو أكسيد الكربون والهيدروجين على سطح العامل الحافز ينتج عنه تكوين معقد السطح :

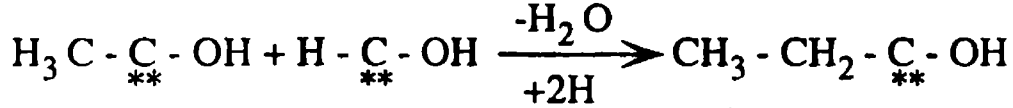


\*\*

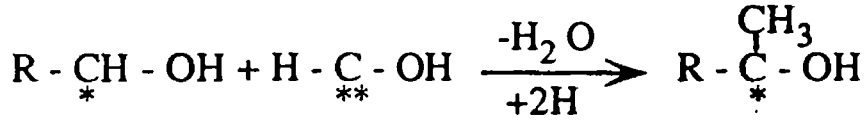
وينمو المعقد على السطح من خلال فقدان جزيئية ماء تليه هدرجة الناتج كما فى :



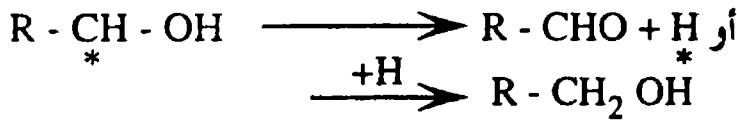
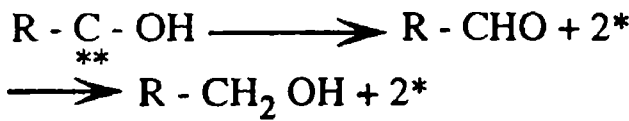
وتنمو النواتج على نفس المنوال كما فى :



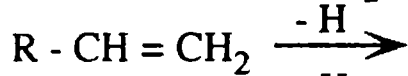
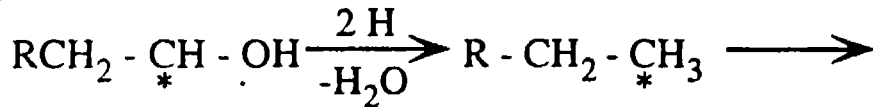
ويعتقد بعض الباحثين أن المعقد الذى يشتمل على ذرتى كربون هو  $\text{H}_3\text{C} - \underset{*}{\text{CH}} - \text{OH}$  وليس  $\text{H}_3\text{C} - \underset{**}{\text{C}} - \text{OH}$  باعتبار أن الصيغة الجديدة تساعد على احداث تفاعل متسلسل يشتمل على تشعب السلسلة كما فى :



ويتهى التفاعل المتسلسل بعملية امتزاز وهدرجة كما فى :



والالديهيد والكحول المتكونين يساعدان على تكوين أوليفينات وحوامض .. إلخ .

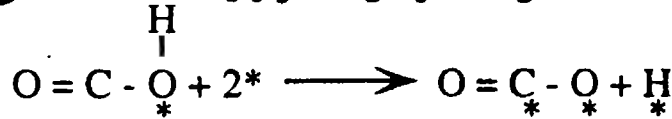


سابعاً - تفكك حامض الفورميك :

يؤدى امتزاز حامض الفورميك على النيكل على مدى درجات الحرارة من 20 إلى

100 مئوية إلى تكوين أيون الفورمات على السطح ، وتشتمل الخطوة المقررة لسرعة

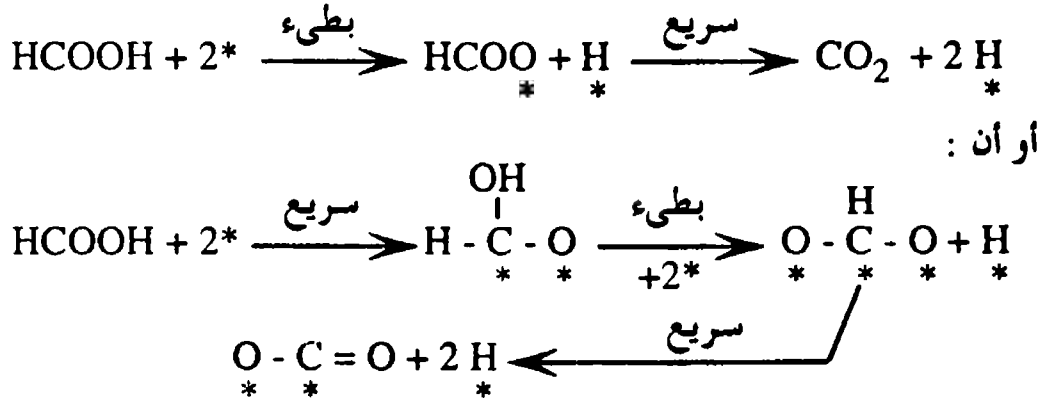
التفاعل على تفكك أيون الفورمات . يمكن التعبير عن الامتزاز والتفكك كما يلى :



أو أن :

وتتحد ذرات الهيدروجين المتمزة لتكوين الهيدروجين الجزيئي الذي يتحرر عن السطح إلى الحالة الغازية . أما ثنائي أو أكسيد الكربون المتمز على السطح فإنه إما يعاني ابتزازاً من السطح أو أنه يعاني تفككاً بوجود الهيدروجين إلى آحادى أو أكسيد الكربون الذى لا يلبث أن يترك السطح وينطلق إلى الحالة الغازية .

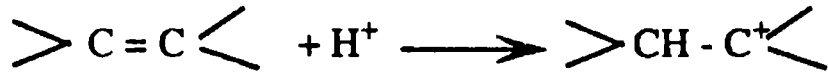
واقترح بعض الباحثين ميكانيكية أخرى لامتزاز وتفكك حامض الفورميك على فلزات مجموعة Ib وعلى بعض السبائك كما فى :



**ثامناً - التفاعلات التى تحدث بميكانيكية أيون الكاربونيوم :**

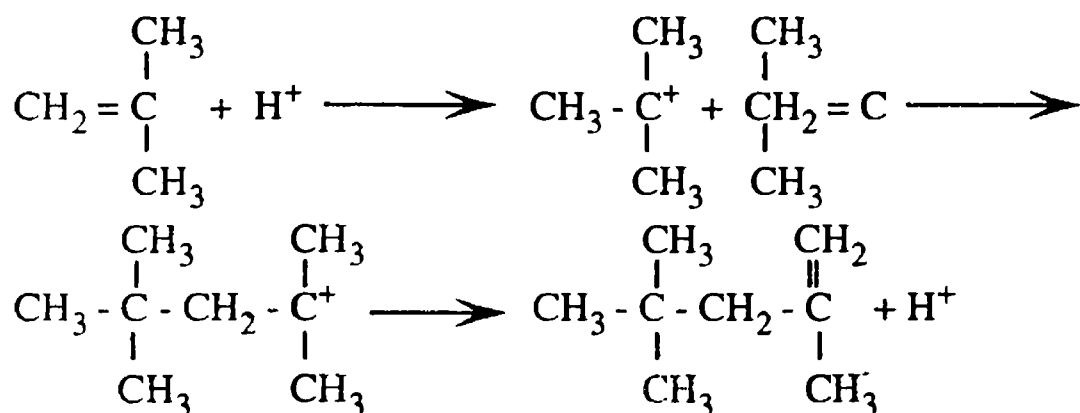
تحدث العديد من التفاعلات العنصرية بالفعل الحفزى لسطوح بعض المواد الصلبة التى تتصف بالحامضية . والمعتقد أن هذه التفاعلات تجرى بخطوات متسلسلة تشمل على أيون الكربون الثلاثى التكافؤ المشحون بشحنة موجبة ، والذى يدعى أيون الكاربونيوم .

يتكون أيون الكاربونيوم بسهولة عند إضافة البروتون إلى الأوليفين كما فى المعادلة :

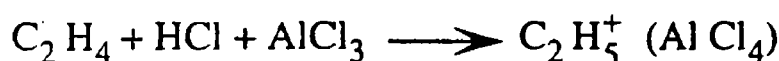


ويضاف أيون الكاربونيوم بعد ذلك إلى جزيئية غير مشبعة لتكوين أيون كاربونيوم له وزن جزيئى أعلى ، أو أنه يعاني تفككاً لتكوين جزيئية غير مشبعة إضافة إلى أيون كاربونيوم له وزن جزيئى صغير أو بروتون ، أو أنه يعاني تفاعل أزمرة (Isomerization) من خلال انتقال ذرة الهيدروجين أو شق الالكيل أو شق الأريل . وتحدث كافة هذه التفاعلات على عوامل حفازة حامضية مثل السليكا - الألومينا . وسيتم التطرق إلى بعض العمليات التى تحدث بميكانيكية أيون الكاربونيوم .

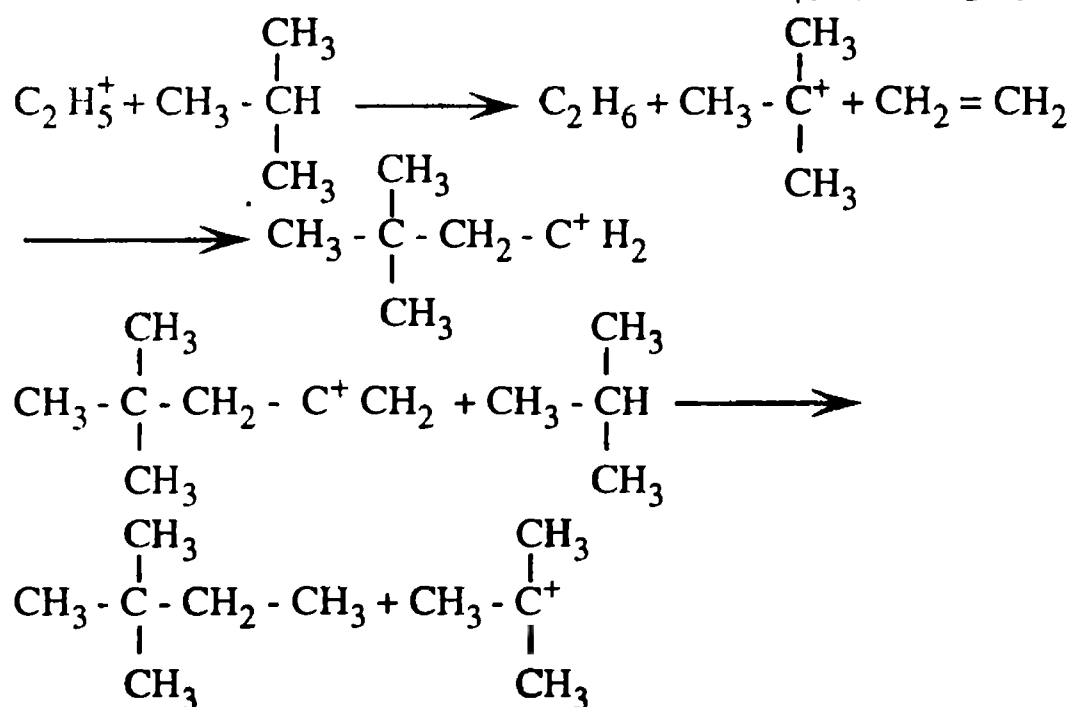
( أ ) بلمرة الأوليفينات : تتلمر الأوليفينات بوجود حوامض الكبريتيك أو الفسفوريك أو كلوريد الألومنيوم وفق الميكانيكية التالية :



( ب ) تفاعل الأيزوبيوتان مع الاثيلين في وجود العامل الحافز سليكات -الألومنيوم من خلال تفاعل متسلسل :



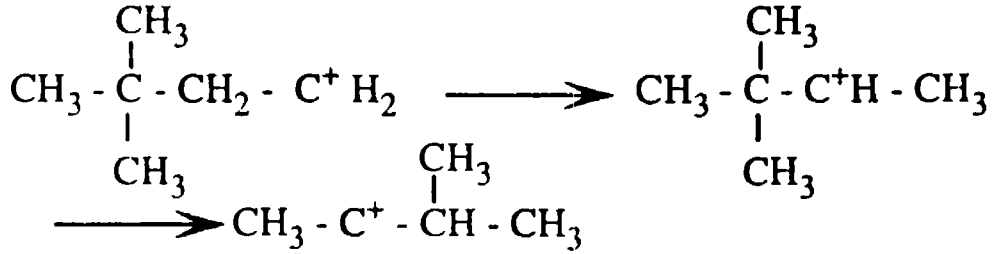
ويبدأ التفاعل المتسلسل بتفاعل الاثيلين مع العامل الحافز لتكوين أيون أثيل الكربونيوم الذي يعمل على إزالة بروتون من الايزوبيوتان لتكوين الإيثان وأيون ايزوبيوتيل الكربونيوم :



وهذا الأيون لا يلبث أن يتكون من خلال الخطوتين التاليتين واللتين تتكرران أثناء عملية التفاعل .

(ج) تفاعل الأزمرة Isomerization :

أن الناتج من تفاعل الخطوة (ب) يمكن أن يعانى تفاعل أزمرة كما يلي :



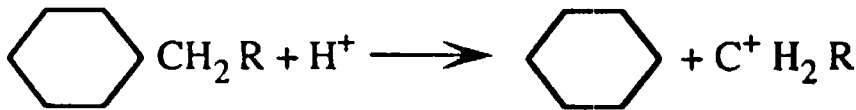
ويحدث هذا فى التفاعلات المشتملة على أيون الكاربونيوم حيث تنتقل الشحنة الموجبة أثناء التفاعل من الموقع الابتدائي للكربون إلى موقع ثنائى أو ثلاثى وهكذا .

(د) التكسير بالحفز Catalytic Cracking :

تتفكك أيونات الكاربونيوم الكبيرة إلى أيونات أصغر وأوليفين وذلك بالانشطار عند موقع  $\beta$  بيتا إلى ذرة كربون موجبة الشحنة . ويحتاج هذا التفكك إلى انتقال الكترونى :



ويحدث أزمرة لأيونات الالكيل الأولية إلى أيونات الكيل ثنائية وثلاثية ، وتتحرك الشحنة الموجبة من ذرة الكربون الواقعة فى نهاية السلسلة ، وأن الانشطار عند موقع  $\beta$  بيتا ينتج عنه أوليفين يحتوى على الأقل على ثلاث ذرات كربون . أما الهيدروكربونات الأروماتية الألكيلية التى تحتوى على سلاسل جانبية كبيرة فإنها تتكسر بسرعة مكونة البنزين والاوليفين .



والتكسير بالحفز له أهمية صناعية كبيرة لغرض تحويل مشتقات البترول ذات الأوزان الجزيئية المعتدلة إلى نواتج لها درجة غليان منخفضة والتى تصلح للاستعمال كوقود للمكائن .

ثانيًا : كيمياء الاسطوح





## الفصل الرابع: الامتزاز

### الامتزاز Adsorption :

وهو ظاهرة تجمع مادة بشكل جزيئيات أو ذرات أو أيونات على سطح مادة أخرى . مثل امتزاز حامض الخليك على الفحم الحيوانى وفيه تتجمع جزيئيات الحامض على سطوح دقائق الفحم . وامتزاز الهيدروجين على بعض الفلزات كالنيكل والحديد ، وكذلك تجمع غاز الهيدروجين على هيئة جزيئات وذرات على سطحى هذين الفلزين . يصحب الامتزاز عادة نقصان فى الطاقة الحرة (Surface Free Energy,  $\Delta G$ ) للسطح الذى يحدث عليه كما يرافقه نقص فى الانتروپى ( $\Delta S$ ) لأن الجزيئيات التى تعاني الامتزاز تصبح مقيدة بسبب ارتباطها بذرات السطح ، وذلك تفقد بعض درجات حريرتها قياساً بالحالة التى كانت عليها قبل الامتزاز . ويترتب على نقص الطاقة الحرة ( $\Delta G$ ) والانتروپى ( $\Delta S$ ) فى وقت واحد نقص المحتوى الحرارى ( $\Delta H$ ) حسب المعادلة التى تربط الكميات الثلاث معاً عند درجة حرارة معينة T :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

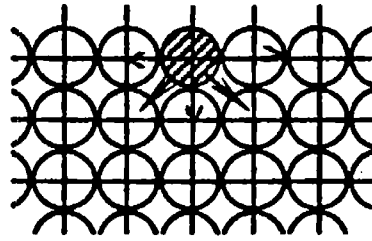
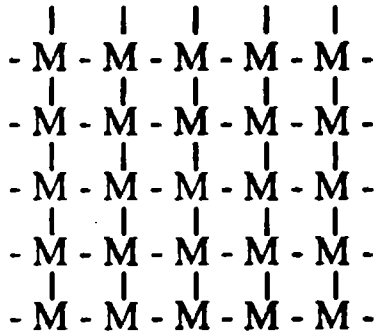
تسمى المادة التى تعاني الامتزاز على سطح بالامتزة (Adsorbate) ، كما يسمى السطح الذى يتم عليه الامتزاز بالماز (Adsorbent) . وقد يقتصر الامتزاز على تكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح الماز ، وتدعى الظاهرة عندئذ بالامتزاز آحادى الجزيئية (Unimolecular Adsorption) . ويشتمل الامتزاز أحياناً على تكوين عدة طبقات جزيئية على سطح الامتزاز ، أى أن طبقة الامتزاز تكون بسمك عدة جزيئيات ، وتسمى العملية عندئذ بالامتزاز متعدد الجزيئيات (Multimolecular Adsorption) .

### أنواع الامتزاز Types of Adsorption :

تعد سطوح بعض المواد خاملة فى عملية الامتزاز بسبب التشبع الألكترونى لذراتها وذلك نتيجة للرابط التى ترتبط بها تلك الذرات مع الذرات المجاورة للمادة نفسها . يتم الامتزاز على مثل هذه السطوح من خلال قوى التجاذب الطبيعى ، على غرار القوى المسببة لحيود الغازات الحقيقية عن القوانين المثالية ، وهى على نمط القوى التى تسبب إسالة الغازات . يسمى هذا النوع من الامتزاز بالامتزاز الطبيعى (Physical Adsorption) أو امتزاز فاندرفال (Van der Waals Adsorption) .

ويكون الإمتزاز الطبيعي شبيهاً في طبيعته وميكانيكيته بظاهرة تكثف بخار مادة على سطح سائل نفس المادة .

هناك سطوح كثيرة تعد نشطة في عملية الإمتزاز لإمتيازها بعدم تشبع ذراتها إلكترونياً . وتبقى ذرات هذه السطوح غير مشبعة إلكترونياً رغم الروابط التي تكونها مع الذرات المجاورة . ويمكن توضيح هذا النوع من السطوح بدلالة الشكل ( ١ ) حيث تمثل M ذرة الفلر ويلاحظ أن الذرات الواقعة على السطح تمتلك قوى غير مستغلة في تكوين الروابط . والذرة ممثلة بشكل دائرة والأسهم تشير إلى ارتباطها مع الذرات المجاورة . ويميل مثل هذا السطح إلى تكوين روابط كيميائية من الذرات أو الجزيئات التي يتم امتزازها على السطح . ويدعى هذا النوع من الإمتزاز بالإمتزاز الكيميائي (Chemisorption) . ويكثر حدوث هذا النوع من الإمتزاز على سطوح المواد الصلبة .



الشكل ( ١ )

الإمتزاز الفيزيائي لا يمتاز بأية خصوصية (Non-Specific) لأن الذرة أو الجزيئية التي تعاني امتزازاً فيزيائياً لا ترتبط ارتباطاً كيميائياً بذرات السطح الماز ، ولكنها تشغل مساحة معينة من السطح . وتعتمد المساحة المشغولة على حجم الذرات أو الجزيئات الممتزة ، وتفيد معرفة عدد الذرات أو الجزيئات الممتزة في إيجاد المساحة الفعلية للسطح الذي يحدث عليه الإمتزاز . ولا بد من القول بأن للذرة أو الجزيئية التي يتم امتزازها بصورة طبيعية على سطح ما قدرة على الحركة ضمن مساحة محددة على السطح ، وهذه القدرة هي أقل من قدرة الذرة أو الجزيئية على الحركة في الحالة السائلة .

وتشير النتائج العملية إلى وجود ثلاثة أنواع من الإمتزاز الكيميائي ، يرمز إليها بالحروف A و B و C . فالإمتزاز من نوع A يشتمل على ارتباط قوى للمادة الممتزة

بالسطح الماز ، ويغلب حدوثه فى درجات الحرارة المنخفضة والمعتدلة . أما النوع B فإنه يكون مشابهاً للنوع A إلا أنه يحدث عادة فى درجات الحرارة التى تزيد على 100 مئوية . أما النوع G فإنه إمتزاز كيميائى أضعف من نوعى A و B ويحدث عادة فى درجات الحرارة المنخفضة وأن الحرارة المصاحبة له تكون أكبر بقليل من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . ويفترض فى النمط الأول تفكك الجزيئية قبل الإمتزاز ، ولذا تحتاج العملية إلى تنشيط كبير نسبياً . أما النمط الآخر فإنه يستلزم كون الجزيئية التى تعانى إمتزاز C جزيئية متأينة جزيئياً لوهب الكترولونات من نوع S إلى حزمة d الخالية لسطح الفلز الذى يحدث عليه الإمتزاز ، ولذا فإن تهيئة وتحضير الجزيئية للإمتزاز تتطلب تنشيطاً قليلاً .

### الفرق بين الإمتزاز الفيزيائى والكيميائى :

يختلف الإمتزاز الفيزيائى فى بعض خواصه عن الإمتزاز الكيميائى ، ويمكن الاستعانة بأوجه الاختلاف هذه فى تحديد نوع الإمتزاز الذى يحدث على سطح ما تحت ظروف معينة .

١ - تعتبر قيمة حرارة الإمتزاز أحسن المعايير للتمييز بين نوعى الإمتزاز . فالروابط الكيميائية التى تتكون فى الإمتزاز الكيميائى تكون عادة أقوى من قوى التجاذب الفيزيائى ، ولذا لابد أن تكون حرارة الإمتزاز الكيميائى أكبر من حرارة الإمتزاز الفيزيائى . تقدر حرارة الإمتزاز الفيزيائى ببضعة كيلوات جول للمول الواحد من المادة الممتزة ، وهذه الكمية من الحرارة تقرب من حرارة تسييل بعض الفلزات .

٢ - نظراً للترابط الموجود بين الإمتزاز الفيزيائى وإسالة الغاز ، فإن الإمتزاز الفيزيائى يميل إلى الحدوث فى درجات حرارة تقرب أو تقل عن درجة غليان المادة الممتزة عند الضغط المطلوب . أما الإمتزاز الكيميائى فإنه يحدث عادة فى درجات حرارة تزيد على درجة غليان المادة الممتزة .

٣ - يعتبر الامتزاز الكيميائى الخطوة الأولى فى التفاعل الكيميائى ، ولذا فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، ويسير الإمتزاز الكيميائى بسرعة محسوسة وذلك فوق درجات حرارية معينة . أما الإمتزاز الفيزيائى فإنه لا يحتاج إلى طاقة تنشيط كما هو الحال عند تكثيف بخار إلى سائل . ويحدث الإمتزاز الفيزيائى بسرعة فى درجات الحرارة التى تكون قريبة من درجة غليان الغاز الذى يعانى الإمتزاز على السطح .

ويصعب التمييز أحياناً بين نوعي الإمتزاز على أساس السرعة وذلك لسببين :

( أ ) تمتاز الكثير من السطوح بدرجة عالية من عدم التشبع ، ولذا فإنها تكون قادرة على إمتزاز المواد حتى في درجات الحرارة المنخفضة وبسرعة كبيرة نسبياً . وقد يتم الإمتزاز الكيميائي بسرعة كبيرة في درجة حرارة معينة بسبب صغر قيمة طاقة التنشيط .

( ب ) إذا كان السطح الماز مسامياً أو يحتوى على شعيرات دقيقة فإن نفوذ المادة الممتزة إلى داخل السطح الماز يجرى عادة بصورة بطيئة . وقد يؤدي مثل هذا النفوذ عندئذ إلى حدوث إمتزاز كيميائي على السطوح الداخلية للمسامات أو الشعيرات . وقد ينتج عن تسرب المادة إلى المسامات والشعيرات إمتزاز فيزيائي أو امتصاص (Absorption) وعلى هذا فإنه ليس من السهولة بمكان تمييز ما يحدث على السطوح الداخلية بالأسناد على معيار السرعة وحده .

٤ - الإمتزاز الكيميائي يمتاز بالخصوصية (Specifity) ، ولا يمتلك الإمتزاز الفيزيائي مثل هذه الخصوصية . فالإمتزاز الكيميائي للمادة على سطح ما يحدث في ظروف معينة ، وقد لا يحدث الإمتزاز على سطح آخر عند نفس الظروف ، أو على نفس السطح عند تغيير الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

٥ - تتكون في الإمتزاز الكيميائي طبقة واحدة من المادة الممتزة على السطح الماز وذلك كحد أقصى لكمية الإمتزاز . ولم تتوفر دلائل حتى الآن لحدوث إمتزاز كيميائي بما يتجاوز الطبقة الواحدة . أما الإمتزاز الفيزيائي فإنه قد يتعدى الطبقة الواحدة وذلك عند الظروف المناسبة من ضغط ودرجة حرارة .

#### الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي :

تأرجح الطاقة الكامنة على أى سطح بتغير المواقع عليه ، وعندما تكون تغيرات الطاقة محسوسة ، فإن النقاط الصغرى للطاقة الكامنة تعبر عن مواقع الإمتزاز (Adsorption Sites) . ويعرف الإمتزاز الذى يحدث على مثل هذه المواقع بالإمتزاز الموقعي (Localized Adsorption) وعندما تكون تغيرات الطاقة على السطح صغيرة وغير محسوسة فإن السطح يعتبر عندئذ خالياً من مواقع الإمتزاز ، ويسمى الإمتزاز على مثل هذا السطح بالإمتزاز غير الموقعي (Non-Localized Adsorption) .

والإمتزاز الكيميائي يكون موقعيًا (Localized) لأنه يتم على مواقع الإمتزاز التي تنصف بالطاقة الكامنة الصغرى . ويمتد تصنيف السطوح إلى متجانسة وغير متجانسة على طبيعة تغيرات الطاقة على السطح . فإذا كان فرق الطاقة بين أى موقعين على السطح مقداراً ثابتاً ، وكانت مواقع الإمتزاز عند نفس المستوى من الطاقة الكامنة فإن السطح الناتج يكون منتظماً (Uniform) أو متجانساً (Homogeneous) . وعندما تنصف تغيرات الطاقة الكامنة بعدم الانتظام بسبب وقوع مواقع الإمتزاز عند مستويات متباينة من الطاقة ، فإن السطح الناتج يكون عندئذ غير منتظم (Non-Uniform) أو غير متجانس (Heterogeneous) . والسطوح المتجانسة تختلف فى خواصها ودورها الحفزي فى التفاعلات عن السطوح غير المتجانسة . والذى نلمسه فى الواقع هو أن جميع السطوح الصلبة متعددة البلورات تكون غير متجانسة ولكن بدرجات متفاوتة . وقد تعبر سطوح البلورات الاحادية حالات قريبة من السطوح المتجانسة . والدقيقة المتمزة على سطح فى الإمتزاز غير الموقعى لا تجابه حاجز الطاقة (Energy Barrier) عند الانتقال من نقطة إلى أخرى على السطح ، إذ أن طاقتها الحرارية تكفى لتحريكها على السطح . والدقيقة المتمزة على سطح فى الإمتزاز الموقعى تجابه حاجز طاقة ، ولن يكون بمقدورها الحركة إلا إذا امتلكت الدقيقة طاقة تزيد على حاجز الطاقة . وتقتصر انتقالية (Mobility) الدقيقة فى الإمتزاز الكيميائي على قفزات من موقع إلى آخر على السطح ، وتتطلب كل قفزة طاقة تنشيط ، وتكون هذه الطاقة ثابتة بالنسبة للسطح المتجانس ومتغيرة فى حالة السطح غير المتجانس .

#### الإمتصاص Absorption :

عندما يلتقى طوران مختلفان لمادتين معاً فإن أحد الطورين يعانى إمتزازاً على الآخر . وقد يترتب على التقاء الطورين انتشار أحدهما فى الآخر ، وتسمى هذه الظاهرة بالامتصاص (Absorption) . وعندما يكون انتشار أحد الطورين فى الآخر متجانساً يتكون محلول (Solution) لإحدى المادتين فى الأخرى . وتوضح هذه الظاهرة عندما يكون الطور الذى يتم فيه الانتشار سائلاً .

## أنواع الإمتصاص :

**النوع الأول :** ويشتمل على انتشار وإمتزاز أحد الطورين فى الشعيرات الدقيقة للطور الآخر ، ولا يتطلب هذا النوع من الإمتصاص طاقة تنشيط . ويتحول هذا النوع فى نهاية الأمر إلى امتصاص من النوع الثانى .

**النوع الثانى :** وهو انتشار دقائق مادة ، وبصورة خاصة انتشار جزيئات غاز ، فى مادة صلبة بلورية من خلال فواصل الحبيبات البلورية وتحتاج هذه العملية (Crystal Grain Boundaries) إلى طاقة تنشيط .

**النوع الثالث :** الذى يشتمل على اختراق غاز للهيكـل البلورى لمادة صلبة والوصول إلى الفراغات الموجودة بين الذرات المكونة للهيكـل البلورى . وتؤدى هذه العملية إلى انتشار الغاز بشكل جزيئات أو ذرات فى الفراغات البينية للهيكـل البلورى ، ويكون الانتشار متجانساً وينتج منه محلول حقيقى للغاز فى المادة الصلبة .

ويتوقف نوع الإمتصاص الذى يحدث عند ظروف معينة على طبيعة المواد التى يشتمل عليها الإمتصاص والنوعان الثانى والثالث يحدثان فى الفلزات التى لا تكون مساماتها دقيقة . ويشتهر الكربون الصلب بالنوعين الأول والثانى من الإمتصاص وتعتمد كمية الإمتصاص التى تحدث فى مادة صلبة على طبيعة المادة . والمساحيق الصلبة تكون مسامية وتمتاز بحجم كبير قياساً إلى كتلتها . ولذا فإنها قادرة على إمتصاص كميات محسوسة من المواد . والأغشية الفلزية الرقيقة المحضرة بالتبخير والتكثيف على الزجاج أو الفلز لها مساحة سطحية كبيرة قياساً بكتلتها ، وبالنظر لعدم وجود مسامات فى مثل هذه الأغشية الفلزية فإنها تكون أقل قدرة على امتصاص المواد . ويجرى الإمتصاص فى درجات الحرارة العادية ببطء . وتزداد سرعة الإمتصاص بزيادة درجة الحرارة .

## الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز :

١ - الإمتصاص فى مادة صلبة والذى ينتج عنه تكوين محلول حقيقى يكون عادة مصحوباً بإمتصاص حرارة ، وبهذا يتميز الإمتصاص عن الإمتزاز الذى يكون عادة مصحوباً بإنبعاث حرارة .

٢ - عندما تكون كمية المادة المنتشرة فى مادة أخرى صغيرة ، أى عندما يكون تركيز المادة المنتشرة فى المادة الثانية قريباً من الصفر ، فإن كمية الغاز الممتص تناسب

طردياً مع الجذر التربيعى لزمن الإمتصاص . وتنطبق هذه العلاقة على حالات الإمتزاز البطيء فى ظروف خاصة .

٣ - الإمتزاز البطيء لمادة على سطح مادة أخرى يسير بسرعة تتوقف على اصطدامات جزيئات المادة التى تعانى الإمتزاز بالسطح ، وعندما تكون المادة الممتزة غازية فإن سرعة الإمتزاز البطيء تتناسب طردياً مع ضغط الغاز . أما سرعة الإمتصاص الذى يؤدي إلى تكوين محلول فإنها تتقرر بدلالة تركيز المادة الممتزة على السطح بإعتبار أن الإمتزاز خطوة وسطية فى عملية الإمتصاص . والمعروف أن تركيز المادة الممتزة لا يتوقف بالضرورة على ضغط المادة التى لم تبلغ بعد حالة الإمتزاز .

٤ - يكون امتصاص الغازات البسيطة كالهيدروجين مصحوباً بتفكك جزيئات الغاز إلى ذرات وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التى تمتص الغاز . وتتناسب كمية الغاز الذى يعانى الإمتصاص عند الإتزان مع الجذر التربيعى لضغط الغاز ، وهذه العلاقة نادراً ما تصدق على الإمتزاز وتحتل الذرات الناتجة المواقع البينية للهيكل البلورى للمادة الصلبة التى تمتص الغاز .

٥ - تخضع أنواع خاصة من الانتشار لقانون فيك (Fick's law) ، ولذا فالعملية لا تتطلب طاقة تنشيط . وتتناسب سرعة الانتشار مع الجذر التربيعى لدرجة الحرارة المطلقة . أما الإمتزاز البطيء فإنه يحتاج إلى طاقة تنشيط ، وتتغير سرعة هذا النوع من الإمتزاز أسياً مع درجة الحرارة المطلقة .

٦ - عندما يؤدي امتصاص غاز فى مادة صلبة إلى تكوين مركب فإن عملية الامتصاص تستهلك كمية كبيرة من الغاز ، وهذه الكمية تزيد كثيراً على الكمية التى يمكن إمتزازها من قبل المادة الصلبة عند نفس الظروف . فالهيدروجين يعانى امتصاصاً فى فلزات البلاديوم والزركونيوم والتيتانيوم مع تكوين هيدريدات هذه الفلزات ، ولذا فإن كمية الإمتصاص تكون محسوسة .

#### طاقات الإمتزاز : Energies of Adsorption

هناك قوى متعددة مسئولة عن التفاعل والارتباط بين الدقيقة الممتزة والسطح الماز ، وهذه القوى شبيهة إلى حد كبير بالقوى التى تجمع ذرتين أو جزيئيتين معاً . والاختلاف الرئيسى فى الحالتين هو أن ذرة السطح ليست حرة لكونها موجودة ضمن الهيكل البلورى للسطح ، فهى مرتبطة بالذرات المحيطة بها ، ولذا فإنها لا تفقد هذه

الارتباطات عند اتصالها بالذرة أو الجزيئية المتمزة . وهذه القوى هي كما يلي :

١ - قوى التشتت (Dispersion Forces) التي تنشأ في كثافة السحب الألكترونية للذرتين المرتبطتين معاً وما تنتج عنها من تغيرات الشحنة والتي تؤدي إلى إحداث رنين (Resonance) ينتج عنه تجاذب الذرتين معاً .

٢ - قوى التداخل (Overlap) والتنافر (Repulsion) وتظهر هذه القوى عندما تقترب ذرتان من بعضهما حتى تتداخل مداراتها وتتكون رابطة بين الذرتين ، وتنشأ قوة التنافر بين الذرتين المترابطتين في حالة تناقص المسافة أكثر من الحد الذي بلغت الرابطة المتكونة .

أن نوعي القوى المذكورتين أعلاه مسئولتان عن الترابط بين الدقائق المتمزة والسطح الماز إذا كانت الدقائق أو السطح غير قطبية (Non-Polar) . أما إذا تميزت بالقطبية فإن قوى أخرى بجانب تلك المذكورة آنفاً ستظهر في تأثير الترابط ، وهذه القوى الإضافية هي :

٣ - تفاعل الثنائيات القطبية (Dipole Interaction) وتظهر هذه القوى إضافة إلى القوى السابقة عند إمتزاز دقيقة قطبية على سطح غير قطبي أو سطح قطبي ، وكذلك عند إمتزاز دقيقة غير قطبية على سطح قطبي . فالسطح القطبي يحدث عزماً كهربائياً في الجزيئية غير القطبية التي تعاني الإمتزاز على السطح .

٤ - القوى الناجمة عن تفاعل الذرات أو الجزيئيات المتمزة نفسها . وتظهر هذه القوى عند ازدياد تغطية السطح بالدقائق المتمزة حيث تتجاوز الدقائق ويزداد اقتراب بعضها عن البعض الآخر .

### حركيات الإمتزاز والإبتزاز Kinetics of Adsorption & Desorption :

تفيد دراسة حركيات الإمتزاز والإبتزاز (Desorption) في معرفة حالة الارتباط الخاصة بالدقائق المتمزة على السطح ، والفائدة هذه تبرر إجراء الدراسات الكثيرة الخاصة بحركيات الإمتزاز والإبتزاز لأنظمة الإمتزاز المختلفة .

واستناداً إلى النظرية الحركية للغازات فإنه يمكن التعبير عن سرعة اصطدام جزيئات غاز بسطح عند ضغط  $p$  بدلالة عدد الجزيئات  $n$  المصطدمة بسنتيمتر مربع واحد من السطح في الثانية الواحدة  $\left( \frac{dn}{dt} \right)$  حيث  $m$  تمثل كتلة الجزيئية الواحدة من الغاز :



$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

بافتراض أن  $s$  يمثل احتمالية الالتزاق (Sticking Probability) وهو احتمال أن الجزيئية المصطدمة بالسطح تعاني امتزازاً عليه وتؤثر احتمالية الالتزاق هذه على سرعة الإمتزاز ( $r_a$ ) كما فى :

$$r_a = s \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

وتتأثر احتمالية الرلتزاق بعدة عوامل هى :

١ - إذا كانت عملية الإمتزاز تحتاج إلى طاقة تنشيط فإن الجزيئات التى تعاني الإمتزاز تقتصر على تلك التى تمتلك طاقة التنشيط .

٢ - تعيق بعض صيغ وتراكيب المعقد المنشط حدوث الإمتزاز على السطح رغم توفر طاقة التنشيط اللازمة للإمتزاز . وهذا يعنى أن تراكيباً معينة فقط تكون مناسبة لبلوغ حالة الإمتزاز .

٣ - تكون للجزيئية التى تصل إلى السطح طاقة حركية ، وبالمقابل فإن إمتزازها يكون مصحوباً بإنبعاث حرارة . لهذه الأسباب فإن الإمتزاز يتم فقط إذا أمكن التخلص من الطاقة الزائدة بسرعة كافية ، وبخلافه فإن الجزيئية تنقلع ثانيةً من السطح وتعود إلى الحالة الغازية .

٤ - تكتسب احتمالية الالتزاق ( $s$ ) قيمةً مختلفة على السطح غير المتجانس تبعاً لاختلاف مواقع الإمتزاز عليه .

٥ - لا بد للجزيئية المصطدمة بالسطح أن تجد موقعاً ملائماً ليتم إمتزازها عليه . وينطبق هذا بصورة خاصة على الإمتزاز الكيميائى حيث تحتاج العملية إلى مثل هذه المواقع ، والمواقع المعنية هنا هى تلك التى تكون غير مشغولة بالإمتزاز والتى لها القدرة على إمتزاز الدقائق عليها .

ويعبر عن احتمالية الالتزاق ( $s$ ) بالنسبة للإمتزاز الذى يحتاج إلى طاقة تنشيط وفق المعادلة :

$$s = \sigma (\theta) f (\theta) \exp [ - \Delta E (\theta) / RT ] \quad (3)$$

حيث  $\Delta E (\theta)$  يمثل طاقة التنشيط ويمكن أن تكتب بشكل  $E$  و  $f (\theta)$  جزء السطح المناسب للإمتزاز و  $\sigma (\theta)$  يمثل معامل التكثيف (Condensation Coefficient) . وتعتمد جميع هذه المقادير على مقدار تغطية السطح ( $\theta$ ) ، ولذا تكون سرعة الإمتزاز :

$$r_a = \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \sigma(\theta) f(\theta) \exp [- E/RT] \quad (4)$$

وإذا حدث إمتزاز الجزيئية على موقع واحد فإن السطح الخالي يتناسب مع (1-θ) بإعتبار أن الجزء المغطى من السطح هو θ وعليه يكون احتمال إمتزاز الجزيئية على السطح متناسباً مع (1-θ) ، أى أن :

$$r_a = f(\theta) \alpha (1 - \theta) \quad (5)$$

وقد تعانى الجزيئية الممتزة تفككاً عند السطح بحيث تشغل الدقائق الناتجة من التفكك موقعين على السطح ، وعندئذ يكون احتمال إمتزاز الدقائق الممتزة على المواقع الخالية :

$$r_a = f(\theta) \alpha (1 - \theta)^2 \quad (6)$$

وتبنى المعادلة الأخيرة بالفترض أن الجزيئية الممتزة تستطيع الحركة على السطح حتى تجد موقعين متجاورين خاليين حيث يتم إمتزاز الدقيقتين الناتجتين من التفكك عليهما . أما إذا كانت الجزيئية التى تعانى الإمتزاز غير قادرة على الحركة على السطح ، فإن :

$$f(\theta) \alpha \frac{z}{z - \theta} (1 - \theta)^2 \quad (7)$$

حيث z تعبر عن عدد المواقع المجاورة لأى موقع خال على السطح .

وتعتمد قيمة E فى المعادلة (4) على مدى التغطية (θ) . وتتغير قيمة E خطياً مع θ بالنسبة للسطوح المتجانسة وفق المعادلة :

$$E = E_0 + a \theta \quad (8)$$

ولابد من تكامل المقدار الأخير على مدى توزيع طاقات التنشيط على السطح بالنسبة للسطوح غير متجانسة . ويصعب حساب معامل التكتيف C نظرياً ، إلا أن محاولات جرت لحساب قيمته فى ضوء نظرية المعقد المنشط . واستناداً على هذه النظرية فإن الجزيئية الحرة (A) التى تعانى الإمتزاز على سطح (s) لابد أن تكون معقداً منشطاً (Activated Complex) مثل (AS)\* قبل أن تتحول إلى جزيئية ممتزة على السطح . ويفهم من هذا أن الجزيئية الحرة لابد لها أن تجتاز حاجزاً من الطاقة ارتفاعه Δ E . وتكون جزيئات المعقد المنشط فى حالة إتزان مع المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل ، والمواد المتفاعلة هنا تتمثل فى جزيئات المادة (A) فى الحالة الغازية . وفى مواقع الإمتزاز الخالية (S) التى تصلح للإمتزاز عليها . أما ناتج التفاعل

فإنه يتمثل بالجزئية المتمزة . وعليه يمكن التعبير عن عملية الإمتزاز فى ضوء نظرية المعقد المنشط كما فى :



فتكون سرعة الإمتزاز ( $r_a$ ) كما فى :

$$r_a = k^* C_A C_s \quad (9)$$

والتي تتمثل بسرعة تكوين المعقد المنشط بإعتبارها الخطوة المقررة فى عملية الإمتزاز ، وعلى فرض تكوين طبقة متمزة غير قادرة على الحركة . ويعبر المقدار  $k^*$  عن ثابت السرعة النوعى للتفاعل المؤدى إلى تكوين المعقد المنشط ، ويعبر عنه بـ :

$$k^* = \frac{kT}{h} \frac{f_{(AS)}^*}{f_A f_B} \exp (- E/RT) \quad (10)$$

حيث  $k$  هو ثابت بولتزمان و  $h$  ثابت بلانك (Plank's Constant) و  $f$  دالة التجزئة (Partition Function) لجزئية قياساً بحالة الأساس (Ground State) . وتكون سرعة الإمتزاز :

$$\sigma k^* = C_A C_s \frac{kT}{h} \frac{f_{(AS)}^*}{f_A f_B} \exp (- E/RT) \quad (11)$$

ويتضح معنى معامل التكثيف  $\sigma$  ( $\theta$ ) عند مقارنة المعادلة (3) بالمعادلة الأخيرة (11) ، كما ويلاحظ من المقارنة أن دالة التجزئة للمعقد المنشط  $f_{(AS)}^*$  تعبر عن خواص نوعية للمعقد المنشط والتي تتمثل بحرياته الاهتزازية والدورانية . وقد أهملت الحرية الإنتقالية من المعقد المنشط بالافتراض ، عند وضع المعادلة (8) أن طبقة الإمتزاز غير قادرة على الحركة . ويلاحظ من المعادلة (11) أن سرعة الإمتزاز تكون كبيرة إذا كانت قريبة من الصفر ، وأن الإمتزاز يعتمد عندئذ على السرعة التي تنقل بها الجزيئات فى الحالة الغازية . أما طاقة تنشيط الإمتزاز (Desorption) فإنها تساوى طاقة الإمتزاز الكيميائى  $E_c$  أو طاقة الإمتزاز الطبيعى  $E_p$  وذلك فى حالة الإمتزاز غير المنشط . أما فى حالة الإمتزاز المنشط لهذا تساوى  $E_c + \Delta E$  . وتعتمد سرعة الإمتزاز  $r_d$  على تركيز الدقائق المرتبطة بالسطح ، أى تتناسب مع مدى التغطية  $\theta$  ، وبصورة أدق مع  $f(\theta)$  ، وعليه تكون :

$$r_d = \delta(\theta) f(\theta) \exp (\Delta E^*(\theta) / RT) \quad (12)$$

ويسمى المقدار  $\delta$  بمعامل الإمتزاز Desorption Coefficient . ويمكن كتابة طاقة تنشيط الإمتزاز بشكل  $E^*$  .

### قياسات الإمتزاز والإبتزاز والامتصاص :

تهدف دراسات الإمتزاز إلى معرفة مدى التفاعل والارتباط الذى يحدث بين مادة وسطح معين . والدراسات الحديثة تركز على دراسة إمتزاز الغازات والأبخرة بصورة خاصة ، أما إمتزاز السوائل والمواد الصلبة على السطوح فإنه يلقى اهتماماً أقل . والسطوح المستعملة فى قياسات الإمتزاز لابد أن تكون نظيفة ونقية وخالية من طبقات الأوكسجين والمواد الأخرى . إن أى سطح متعرض للجو يكون عادة مغطى بكمية قليلة أو كبيرة من الأوكسجين ، بالإضافة إلى المواد الأخرى . ولابد من تخلص السطح من الأوكسجين والمواد الغريبة الأخرى قبل البدء بقياسات الإمتزاز . ويمكن الحصول على السطوح النقية ، وكذلك الاحتفاظ بها فى أجهزة تفرغ إلى ضغوط منخفضة جداً . وللتعرف على أهمية الفراغ الجزئى بالنسبة لدراسات الإمتزاز يستعان بالمعادلة (1) :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{p}{(2 \pi m k T)^{\frac{1}{2}}} \quad (13)$$

التي تعبر عن عدد جزيئات الغاز ( أو الهواء ) التي تصطدم بواحد سنتيمتر مربع من سطح فى الثانية الواحدة فى درجة الحرارة المطلقة (T) . ولما كانت احتمالية التزاق (S) الأوكسجين بالسطوح تكون عموماً فى حدود الواحد الصحيح ، إذن فإن السطح المعنى سيفطى بطبقة واحدة من الأوكسجين خلال ثانية واحدة فقط . ولذا كان تقليل الضغط الذى يتعرض له السطح عاملاً مهماً للحفاظ على نقاوته لفترة طويلة نسبياً . ويصل الضغط فى أجهزة الإمتزاز المستعملة فى يومنا هذا إلى حوالى  $10^{-10}$  تور .

وتصنع أجهزة التفريغ إما من الحديد المقاوم للصدأ (Stainless Steel) أو من الزجاج ، ولغرض تخليصها من الغازات والأبخرة الممتزة والذائبة فيها تسخن الأولى إلى حوالى  $25^{\circ}\text{C}$  مثوية والثانية إلى حوالى  $400^{\circ}\text{C}$  مثوية . والأجهزة الزجاجية أكثر شيوعاً واستعمالاً بالنظر لإمكان تخليصها من الغازات الذائبة فيه بسهولة وسرعة أكبر ، إضافة إلى كون الزجاج أقل ميلاً للتفاعل مع المواد قياساً بالفلزات والمعادن .

تستعمل المضخات للحصول على الضغوط المنخفضة . وهناك أنواع مختلفة من هذه المضخات منها الميكانيكية الدوارة (Rotary Mechanical Pump) ومضخات التنافذ (Diffusion Pumps) التي تعبأ إما بالزئبق أو بزيت مناسب لتقوم بمهامها عند التسخين ، ومضخات الإقتناص (Getter Pumps) التي تستعمل مواداً لها القدرة العالية على الإمتزاز لغرض تنظيف الجهاز مما يحتوى من الغازات والأبخرة . وتستعمل فى يومنا هذا مضخات اقتناص أيونية (Ion Getter Pump) التي تقوم بمهمتها من خلال تأين الجزيئات الغازية واصطياد الأيونات الناتجة . وهناك نوع آخر من المضخات جرى استعماله مؤخراً ويسمى بمضخات التيتانيوم المتسامى (Titanium Sublimation Pumps) . ويفيد هذا النوع من المضخات فى بلوغ الضغوط التي تصل إلى  $4 \times 10^{-11}$  تور .

ويقاس ضغط الغاز فى جهاز الإمتزاز أو الإبتزاز أو الامتصاص بواسطة مقياس الضغط (Pressure Gauge) ، وهناك أنواع مختلفة من مقاييس الضغط منها المانومترات ومقياس الفراغ الستاتيكي (Vacustat Gauge) ومقياس ماكلاود (McLeod Gauge) . والمانومترات تقيس ضغوطاً تتراوح من الضغط الجوى ولحد تور . أنا الضغوط التي تقل عن تور ولغاية  $10^{-6}$  تور فيمكن قياسها بواسطة مقياس الفراغ الستاتيكي أو مقياس ماكلاود . وتعمل هذه الأنواع من المقاييس وفق قانون بويل . وهناك أنواع أخرى من مقاييس الضغط منها مقياس بيرانى (Pirani Gauge) الذى يقيس الضغوط الغازية التي تتراوح بين  $10^{-4}$  تور وعدة تورات وهو مقياس غير مباشر إذ يعتمد فى عمله على تغيير مقاومة سلك ساخن نتيجة لاصطدام جزيئات الغاز به ، إذ يتوقف مقدار الحرارة المفقودة من السلك ، وبالتالي مقدار التغير فى مقاومة السلك ، على عدد جزيئات الغاز ، أو ضغط الغاز ، فى الجهاز ، وعندما يراد قياس الضغوط المنخفضة جداً فإنه يستعان بمقياس التأين (Ionization Gauge) الذى تصل حدود قياساته إلى  $10^{-11}$  تور . ويعتمد هذا المقياس فى عمله على تأين جزيئات الغاز الموجود فى الجهاز بواسطة تيار من الإلكترونات المنبعثة من سلك ساخن ومن ثم قياس تيار الأيونات المتولدة . فالمقاييس الثلاثة الأولى تتأثر فقط بالغازات الحقيقية . أما المقاييس الأخيرين فإنهما يتأثران بالغازات الحقيقية وغير الحقيقية .

ويجرى نقل الغاز أو البخار من موقع إلى آخر فى جهاز التفريغ من خلال فتح وغلق الصنابير (Taps) التي يشتمل عليها الجهاز ، أو من خلال رفع أو خفض مستوى

الزئبق في الفواصل الزئبقية (Mercury Cut - offs) الموجودة في جهاز التفريغ . ويفضل عدم استعمال الصنابير التي تعمل بالشحم (Grease Taps) وذلك تفادياً لأبخرة الشحم المستعمل في تدهين الصنابير والتي تتسرب إلى داخل جهاز التفريغ وتسبب تلوث سطح الإمتزاز بالإضافة إلى تلوث الجهاز نفسه . والصنبور الشحمي يسمح في كثير من الأحيان بتسرب الهواء من خلاله إلى داخل جهاز التفريغ . ويصعب الحصول على الضغوط المنخفضة والاحتفاظ بها عند استعمال الصنابير الشحمية في أجهزة التفريغ . أما الفواصل الزئبقية فإنها أكثر شيوعاً من الصنابير ، إلا أن هناك خطر بخار الزئبق الذي يتسرب إلى سطح الإمتزاز ويسبب أنواعاً من المشاكل أثناء القياسات ويمكن التقليل من التأثير الضار للزئبق من خلال استعمال المصائد (Traps) . والمصيدة هنا تمثل جزءاً صغيراً من الجهاز يمكن تبريده إلى درجة حرارة منخفضة بحيث يتسنى تكثيف بخار الزئبق فيه ومنع وصول البخار إلى سطح الإمتزاز . وتستعمل الصمامات المغناطيسية (Magnetic Valves) في أجهزة التفريغ التي يراد بها بلوغ الضغوط المنخفضة ، ويمكن تسخين هذه الصمامات مع جهاز التفريغ قبل إجراء القياسات لغرض إبعاد الغازات الذائبة في الجهاز وفي الصمامات .

وتكون السطوح المستعملة في تجارب الإمتزاز على أنواع :

١ - **المساحيق الصلبة** : وتمتاز المساحيق عادة بالمسامية وبالمساحة السطحية العالية بحيث يتسنى لها إمتزاز كميات كبيرة من المواد . والمشكلة الكبيرة مع المساحيق الصلبة تكمن في صعوبة تنقيتها وتنظيفها من الأكاسيد والشوائب قبل استعمالها في تجارب الإمتزاز أو الإمتصاص . يوضع المسحوق عادة في إناء التفاعل ويجرى تنظيفه بالتفريغ لساعات طويلة . وقد يستعان بالتسخين إذا لم يكن التفريغ وحده كافياً لإزالة الأكاسيد والشوائب . وقد تدعو الحاجة إلى إمرار تيار من غاز الهيدروجين في المسحوق أثناء عملية التفريغ وذلك لإزالة الأكاسيد على هيئة بخار الماء الذي يتم طرده بالتفريغ ويجرى أحياناً قصف السطح الملوث بأيونات غاز خامل ، وتساعد هذه العملية على إزالة الأكاسيد القوية من سطح المسحوق .

٢ - **الأشرطة أو الأسلاك الفلزية أو المعدنية** : وتكون المساحة السطحية لهذه المواد صغيرة ، وأن ما يحدث من الإمتزاز على مثل هذه السطوح يكون نسبياً

قليل . وتمتاز الأشرطة والأسلاك بسهولة تنقيتها وتنظيفها من خلال تسخينها الكهربائي في جهاز التفريغ ، حيث يمكن رفع درجة حرارة الأشرطة والأسلاك الفلزية والمعدنية إلى درجات حرارية تقل قليلاً عن درجات انصهارها بحيث يتسنى تخليص الجزء الأكبر من الغازات الممتزة عليها أو الذائبة فيها . وقد يكون السلك على هيئة بلورة منفردة (Single Crystal) أو تلحم به البلورة المنفردة ، وبذا يمكن دراسة ظاهرة الإمتزاز على المستويات البلورية المحددة لمثل هذه البلورة .

٣ - الرقوق الفلزية (Metal Films) : يحضر السطح الفلزي لأغراض الإمتزاز بطريقة التبخير والتكثيف اللاحق للبخر الناتج . إذ يبخر سلك فلزي بأموار تيار كهربائي مناسب فيه ، ثم يكثف البخر الناتج على سطح أناء التفاعل وذلك بغمر الأناء في سائل النتروجين ( $-195.6^{\circ}\text{C}$ ) أو سائل الأوكسجين ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) أو أى سائل آخر مناسب . فيتكون غشاء فلزي رقيق يبلغ سمكه حوالى  $10^{-4}$  سنتيمتر . وتتخذ الإجراءات اللازمة للبقاء على ضغط منخفض ( $10^{-8}$  تور أو أقل ) أثناء التبخير والتكثيف . ولابد من تخليص السلك المستعمل للتبخير من الغازات الذائبة فيه بالتفريغ والتسخين وذلك قبل البدء بالتبخير . وتمتاز هذه الطريقة بكونها وسيلة مهمة لتحضير سطح فلزي بصورة نقية وتبلغ مساحته الفعلية مئات أو آلاف المرات بقدر مساحته الظاهرة .

والرق الفلزي أو المعدني المحضر كما سبق شرحه لا يكون مستقرًا بالنظر لاحتوائه على العيوب البلورية (Crystal Defects) بكميات كبيرة ، ولذا تتغير مساحة الرق مع الزمن ودرجة الحرارة . ولما كان ثبات الرق مهماً لتقدير كمية الإمتزاز، فإنه يلزم تسخين الرق الفلزي عقب تحضيره إلى درجة حرارة أعلى من تلك التي يتم الوصول إليها في التجربة . وتساعد الحرارة على استقرار الرق والبقاء على مساحته السطحية ، وتسمى هذه العملية اللازمة للانكماش والاستقرار بالتلبد (Sintering) .

تتطلب دراسات الإمتزاز معرفة المساحة السطحية للسطح المستعمل في الإمتزاز وذلك لمعرفة مقدار ما يتغطى من السطح في عملية الإمتزاز أو الإمتصاص . وهناك طرق مختلفة لإيجاد المساحة السطحية الفعلية للمواد الصلبة ولعل أسهلها وأكثرها عملياً هي طريقة الإمتزاز الطبيعي للغازات الخاملة . حيث أن لذرة الغاز الخامل مساحة مقطع معلومة ، وأن من معرفة عدد ذرات الغاز التي تعاني الإمتزاز على سطح صلب

يمكن تقدير مساحة السطح بدقة مناسبة . ويطرد الغاز الخامل بعد ذلك بالتفريغ تمهيداً لاستعمال السطح في تجربة الإمتزاز أو الإمتصاص . ويعامل السطح المراد قياس مساحته ، عملياً بغاز الكربتون في درجة غليان سائل النتروجين ( $-195^{\circ}\text{C}$ ) ، حيث يعاني الغاز امتزازاً طبيعياً على سطح المادة ، ويمكن معرفة حجم الغاز الممتز ومنه تعرف مساحة السطح . ويستعمل غاز الزينون إذا كانت مساحة السطح صغيرة ويستعمل النتروجين والغازات الأخرى بالنسبة للمساحات الكبيرة .

وهناك طرق مختلفة لقياس كمية الإمتزاز :

( أ ) **الطريقة الحجمية** : وتعتمد على قياس تناقص ضغط الغاز نتيجة للإمتزاز ، أو من تزايد ضغط الغاز عقب الإبتزاز من السطح المغطى بالغاز الممتز ، أو من تغير الضغط في أنظمة الإنسياب (Flow Systems) .

(ب) **الطريقة الوزنية** : ويجرى فيها قياس التغير في وزن السطح عقب الإبتزاز باستعمال أجهزة تفريغ تشتمل على موازين تتأثر بـ ( $10^{-18}$ ) جم من المادة الممتزة .

(ج) **الطرق الفيزيائية** : ويتم فيها قياس تغيرات الخواص الفيزيائية لسطح الإمتزاز مع كمية الإمتزاز الذي يتم عليه . ومن أهم الطرق الفيزيائية قياس التوصيل الكهربائي وقياس القدرة الكهروحرارية أو قياس القدرة على التمعنط .

ويتم معرفة كمية الإمتزاز بالسماح للغاز من خزان له حجم معلوم بالتمدد إلى الأجزاء الأخرى في الجهاز والوصول إلى سطح الإمتزاز . ويتم التعرف على مقدار الإمتزاز بدلالة تغير الضغط والحجوم التي يتمدد خلالها ولا بد من التأكد أن الغاز لا يعاني امتزازاً أو امتصاصاً على جدران جهاز الإمتزاز . وعندما تكون الأجزاء المختلفة للجهاز بدرجات حرارية متفاوتة فإنه لا بد عندئذ معرفة تأثير الإنسياب الجزئي الحراري (Thermomolecular flow Effect) .

وعندما يكون سطح الإمتزاز على شكل شريط أو سلك فلزى فإنه يستعان بطريقة الإبتزاز لمعرفة كمية الإمتزاز . إذ أنه وعقب حصول الإنزان في الجهاز يسخن الشريط أو السلك بشكل مفاجئ إلى درجة حرارية عالية بحيث يتم ابتزاز جميع الجزيئات الغازية الممتزة عليه ، ويقاس عندئذ التغير الذي يحدث في الضغط نتيجة التسخين المفاجئ في حجم معين من الجهاز . ويمكن تقدير كمية الإمتزاز بالطريقة



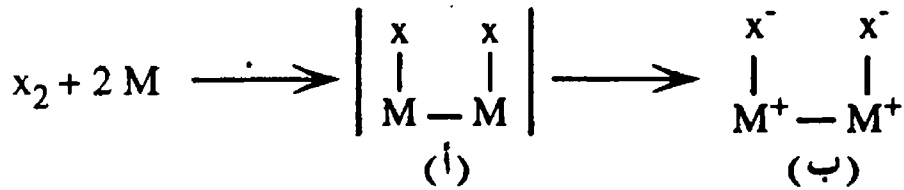
الديناميكية ، وذلك بالسماح للغاز بالانتشار من الخزان الذى يُحفظ فيه إلى الجهاز من خلال أنبوبة شعيرية دقيقة . ويكون قطر الأنبوب الشعري صغيراً قياساً بمعدل المسار الحر ( MEan Free Path ) لجزيئات الغاز بحيث تتناسب كمية الانتشار فى وحدة الزمن مع فرق الضغط فى نهايتى الأنبوب الشعري . ولما كان :

$$\frac{d(pv)}{dt} = f (P_1 - P_2) \quad (14)$$

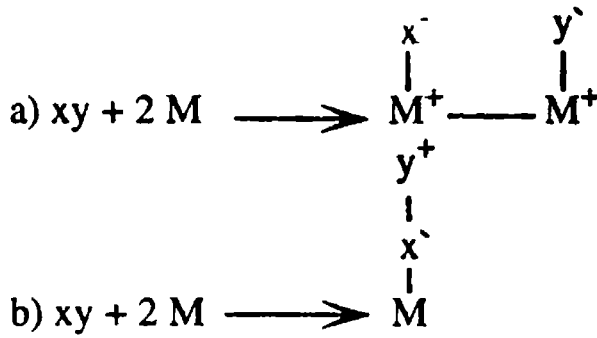
حيث  $P_1$  الضغط عند مدخل الأنبوب الشعري و  $P_2$  عند خروج الغاز من الأنبوب . ويستحصل على كمية الإمتزاز الكلية من تكامل هذه المعادلة .

### الإمتزاز وعلاقته بالاندماج :

يعتبر الإمتزاز الكيميائى المرحلة الأولية فى التفاعل الكيميائى ، فالإمتزاز الكيميائى للأوكسجين على سطح فلز النيكل يعتبر المرحلة الأولى فى تفاعل أكسدة فلز النيكل ، إذ أن عملية الأكسدة تتم عقب حدوث الإمتزاز الكيميائى على سطح الفلز . ويشتمل الإمتزاز الكيميائى عموماً على انتقال الإلكترونات بين سطح الفلز والغاز الذى يعانى الإمتزاز على السطح ، ولو أن هذا الانتقال يكون جزيئياً فى غالب الأحيان . أما اتجاه انتقال الإلكترونات من الفلز إلى جزيئات أو ذرات الغاز . وينجم عن انتقال الإلكترونات تكوين دقائق ثنائية القطب (Dipoles) على سطح الفلز ، وتكون شحنة الدقيقة سالبة فى جهتها البعيدة عن الفلز . لتوضيح ذلك يفرض إمتزاز غاز ثنائى الذرة مثل  $x_2$  كيميائياً على سطح الفلز M كما فى :



والجزيئية  $x_2$  تعانى امتزازاً كيميائياً على سطح الفلز M فى الخطوة ( أ ) ثم لا تلبث أن تتكون الدقائق ثنائية القطب كما فى ( ب ) نتيجة انتقال الإلكترونات من الفلز إلى الذرات الممتزة . ويلاحظ أن x حاملة لشحنة سالبة نتيجة هذا الانتقال بينما تتركز الشحنة الموجبة على الذرة الفلزية القريبة منها . ويمكن القول هنا بأن الجزيئية  $x_2$  عانت امتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك على سطح الفلز M مع تكوين دقائق ثنائية القطب على السطح . وقد تكون الجزيئية ثنائية الذرة غير متجانسة مثل xy وعندئذ يشتمل إمتزازها الكيميائى على حالتين :



والواضح أن الجزيئية xy التي تعاني إمتزازاً كيميائياً كما في الحالة (a) تتفكك إلى نوعين من الدقائق ثنائية القطب . يشتمل النوع الأول على x والآخر على y . وقد يكون ارتباط أحد النوعين أقوى بالفلز من النوع الآخر عندما تكون حرارة إمتزازه أكبر قياساً بحرارة إمتزاز النوع الثاني . وعندما يحدث مثل هذا الاختلاف في حرارة الإمتزاز وبالتالي في قوة الارتباط بسطح الفلز ، فإن الدقيقة التي تمتاز بارتباط أقوى تعمل على إزاحة الدقائق الممتزة من النوع الذي يمتاز بارتباط أضعف وتحل محلها . ويمكن توضيح ذلك بإمتزاز HCl على سطح الحديد ، حيث تعاني جزيئات HCl إمتزازاً كيميائياً مصحوباً بالتفكك وتتكون دقائق  $H^+$  و  $Cl^-$  على سطح الحديد . ولما كانت حرارة إمتزاز الكلور أكبر مما للهيدروجين فإن للكلور ميل أقوى للارتباط بالسطح وتعمل ذرات الكلور على إزاحة ذرات الهيدروجين الممتزة على السطح والإحلال محلها . فالعامل المهم في موضوع تفاعل الإزاحة هذا على السطح هو الاختلاف في حرارة الإمتزاز . وينشأ مجال كهربائي شدته F ( فولت على السنتيمتر ) على سطح الفلز بسبب تكوين الدقائق ثنائية القطب ، وتتوقف شدة هذا المجال على جهد السطح  $v$  ( بالفولت ) وسمك طبقة الإمتزاز  $x$  ( بالسنتيمتر ) ، حيث أن :

$$F = v/x \dots\dots\dots (15)$$

ويلاحظ في هذه العلاقة أنه عند ثبوت قيمة  $v$  تزداد قيمة F كلما قلت قيمة  $x$  ، أى أن المجال الكهربائي يكون شديداً عندما يكون سمك طبقة الإمتزاز الكيميائي قليلاً . وقد درس العالمان كابريرا وموط عام 1948 دور مثل هذا المجال الكهربائي في أكسدة الفلزات . إذا أن مثل هذا المجال يعمل على تقليل طاقة التنشيط اللازمة للتفاعل . وأن التفاعل يسير بسرعة أكبر بوجود مثل هذا المجال .

يقصد بالاندماج (Incorporation) التفاعل الذى يلى الإمتزاز الكيميائي لغرض تكوين أكثر من طبقة من ناتج الإمتزاز . إن اندماج الأوكسجين فى الحديد يلى الإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على سطح الحديد وينتج عنه تكوين أو أكسيد الحديد الذى

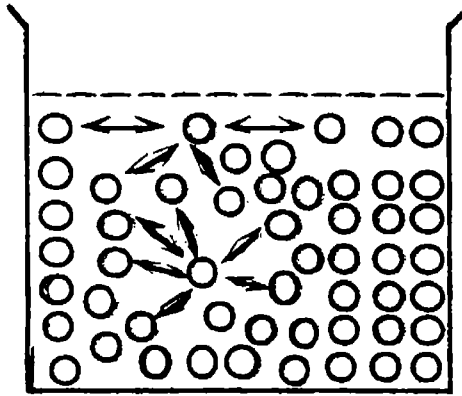
يزيد سمكه على سمك طبقة الإمتزاز الكيميائي . ويحدث الاندماج الكيميائي بسبب انتقال الكاتيونات الفلزية ومن خلال طبقة الإمتزاز إلى السطح كى تتعرض إلى الغاز . وقد يحدث أيضاً وبنطاق أقل من خلال انتقال الغاز إلى داخل الفلز عبر طبقة الإمتزاز . الكاتيونات عموماً أصغر من الأيونات ، ولذا كان انتشار وانتقال الكاتيونات أسهل من الأنيونات . ويمكن توضيح هذه النقطة بالاستعانة بالإمتزاز الكيميائي للأوكسجين على فلز النيكل . ونظراً لميل الأوكسجين الكبير نحو الفلز فإن تفاعل هذا الغاز لا يقتصر على الإمتزاز الكيميائي وتكوين طبقة الأوكسجين المتمزة على سطح الفلز ، بل أن التفاعل يستمر وبشدة لتكوين أوكسيد النيكل بسمك عدة طبقات . ولما كان نصف قطر أيون النيكل  $Ni^{2+}$  هو 0.7 انكستروم ونصف قطر الأوكسجين  $O^{2-}$  هو 1.4 انكستروم لذا كان انتشار كاتيونات النيكل ضمن الهيكل البلورى لأوكسيد النيكل أسهل من انتشار وانتقال أنيونات الأوكسيد .

وتتسرب أيونات النيكل من خلال طبقة الأوكسيد إلى سطح الأوكسيد المتعرض لغاز الأوكسجين حيث يعمل هذا الانتقال الأيوني على استمرارية التفاعل . فالعملية بالنسبة للأوكسجين هى اندماج رغم أنها تتم من خلال انتشار كاتيونات النيكل ، وأن أيونات الأوكسجين المتكونة تستقر فى المواقع الطبيعية لهيكل أوكسيد النيكل البلورى . وتتطلب عملية الإندماج ألكترولونات تصل هى الأخرى إلى المنطقة التى يجرى فيها التفاعل . والواضح إذن أن الاندماج المشتمل على تكوين أوكسيد النيكل يتطلب نقل الكاتيونات والإلكترونات من داخل الفلز والأوكسيد إلى السطح الذى يتم فيه التفاعل الذى يتمثل بسطح الأوكسيد المتعرض للأوكسجين . وتفيد دراسة حركية الإمتزاز والاندماج فى معرفة أى الخطوتين تكون هى المقررة لسرعة التفاعل .

## الفصل الخامس : الإمتزاز في المحلول

### الشّد السطحي Surface Tension :

عندما يكون سائل كالماء في إناء بدرجة حرارة الغرفة كما في الشكل ( ١ ) فإن جزيئية السائل الواقعة ضمن هيكل السائل والبعيدة عن سطحه وعن جدران الإناء تكون عادة محاطة بجزيئيات السائل من جميع الجهات ، وهي تنجذب نحو الجزيئيات المحيطة بها بصورة متساوية . أما الجزيئية الواقعة على سطح السائل المتعرض للهواء فإنها تنجذب من قبل جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل أكثر مما تنجذب نحو جزيئيات بخار السائل الواقعة فوقها . والمعلوم أن جزيئيات بخار السائل الواقعة فوق سطح السائل تكون في المعدل أقل من جزيئيات السائل المحيطة بها من الجانبين والأسفل . وعلى هذا الأساس تكون محصلة جذب جزيئيات السائل لجزيئية السائل الواقعة على السطح أكبر من محصلة جذب جزيئيات البخار للجزيئية : ونتيجة لاختلاف محصلتي الجذب هذه فإن سطح السائل يميل إلى الانسحاب نحو الداخل وإلى التقلص إلى أصغر مساحة ممكنة . وهذا يفسر كون قطرات السائل وفقااعات الغاز بأشكال كروية ، حيث تكون المساحة السطحية على أصغرها .



شكل (١) قوى التجاذب لجزيئية السطح  
قياساً بجزيئيه داخل السائل

وإذا أريد تمديد وتوسيع مساحة السطح فإنه لابد من بذل شغل لغرض إخراج جزيئيات السائل من داخل هيكل السائل إلى السطح وما يترتب على ذلك من مقاومة قوة الجذب الداخلية . والشغل اللازم لزيادة مساحة السطح بمقدار وحدة المساحة يدعى بطاقة السطح (Surface Energy) أو الطاقة الحرة للسطح (Surface Free Energy) .

حيث أن ميل سطح سائل للتقلص إلى أصغر مساحة ممكنة توضيح للطاقة الحرة للسطح ، إذ أن هذه العملية التلقائية التي تتم عند ضغط ثابت ودرجة حرارة معينة تكون عادة مصحوبة بنقص في الطاقة الحرة .

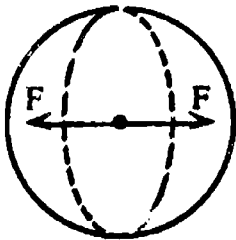
وأن سطح أي سائل يكون في حالة شد وتوتر بسبب ميل السطح نحو التقلص والانكماش إلى أصغر مساحة ممكنة . فإذا حدث قطع على امتداد أي بُعد على السطح

فإنه يستلزم تسليط قوة من أجل مسك الأجزاء المنفصلة معا ، وتناسب هذه القوة مع طول القطع . وتدعى هذه القوة بالنسبة لوحدة الطول بالشد السطحي ويعبر عن الشد السطحي (Surface Tension) بالرمز  $\gamma$  ويعرف بأنه القوة المؤثرة على امتداد سطح سائل بزاوية قائمة لأى بعد . وللشد السطحي نفس وحدات طاقة السطح ويعبر عنه بالجول على المتر المربع .

ونظراً للميل التلقائي لسطح سائل على التقلص فإنه يسلك كما لو كان غشاءً مطاطياً قابلاً للتمدد والتقلص . وهذا التشبيه يجب أن يستعمل بحذر لوجود الفرق الواضح بين سطح سائل والغشاء المطاطي . فالشد في غشاء يزداد عادة بزيادة مساحته السطحية ، بينما يكون الشد السطحي مقداراً ثابتاً . إضافة إلى هذا فإن تناقص المساحة السطحية لسائل ينجم كما ذكر سابقاً من انجذاب جزيئات السطح نحو الداخل ، في حين يبقى عدد الجزيئات عند تقلص غشاء مطاطي مقداراً ثابتاً ، وأن التقلص يتم على حساب المسافات التي تفصل بين الجزيئات ، إذ تصغر هذه المسافات مع عملية التقلص .

ويترتب على وجود الشد السطحي عند سطح سائل موضوع في إناء أو أنبوب أن يكون الضغط المسلط على الجهة المقعرة (Concave Side) أكبر من الضغط عند الجهة المحدبة (Convex Side) للسطح ولا تتكون فقاعات إلا إذا تجاوز الضغط المؤثر في الجهة المقعرة حداً معيناً ، وأن قوة الشد السطحي عند سطح السائل هي التي تقرر التوازن عند السطح . بتصور فقاعة غاز كروية الشكل داخل السائل أو بافتراض أن الفقاعة قد قطعت بواسطة مستوى خيالي إلى نصفين كما في الشكل (٢) . فإذا كان  $\Delta P$  يمثل زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية فسيكون هناك ميل لانفصال النصفين عن بعضهما وابتعادهما عن بعض بقوة  $F$  التي تساوي ضرب زيادة الضغط  $\Delta P$  في مساحة الدائرة  $\pi r^2$  بإعتبار  $r$  نصف قطر الكرة ، حيث :

$$F = (\Delta P) (\pi r^2) \quad (1)$$



وتتوازن هذه القوة بواسطة الشد السطحي  $\gamma$  المؤثر على امتداد محيط الدائرة  $2 \pi r$  والذي يعمل على جمع نصفى الكرة معاً ، حيث يكون :

$$P = (\gamma) (2 \pi r) \quad (2)$$

وتتساوى القوتان عند السطح عند بلوغ الإتزان ، بحيث أن : شكل (٢) القوى داخل الفقاعة الكروية الشكل

$$\Delta P = 2 \gamma / r \quad (3)$$

وهذه العلاقة تعبر عن زيادة الضغط داخل الفقاعة الكروية والمؤثرة في الجهة المقعرة ، ويلاحظ أن فرق الضغط يتناسب عكسياً مع نصف قطر الفقاعة ، حيث أن فرق الضغط يكون كبيراً جداً داخل الفقاعات الصغيرة . وتعلل هذه الحقيقة ظاهرة التسخين الخارق (Super Heating) والضربات الشديدة (Eumping) التي تحدث داخل السائل المسخن إلى درجة الغليان . إذ تتكون فقاعات صغيرة جداً تقرب من حجوم الجزيئات ، ويكون الضغط اللازم لتكوين مثل هذه الفقاعات كبيراً جداً مما يؤدي إلى حدوث الضربات والحركات العنيفة داخل السائل . كما وترتفع درجة حرارة السائل فوق درجة الغليان العادية كي يزداد الضغط البخاري للسائل إلى الحد الذي يساعد على تكوين الفقاعات الصغيرة جداً . وعندما تنمو الفقاعات في الحجم يحدث تمدد فجائي للبخار تنجم عنه الضربات والصدمات . وإذا وجدت سطوح خشنة داخل السائل فإنها تساعد على نمو الفقاعات قبل اجتياز السائل لدرجة غليانه الاعتيادية ، ويقل تبعاً لذلك فرق الضغط داخل الفقاعات ونقل بالتالي الضربات العنيفة داخل السائل .

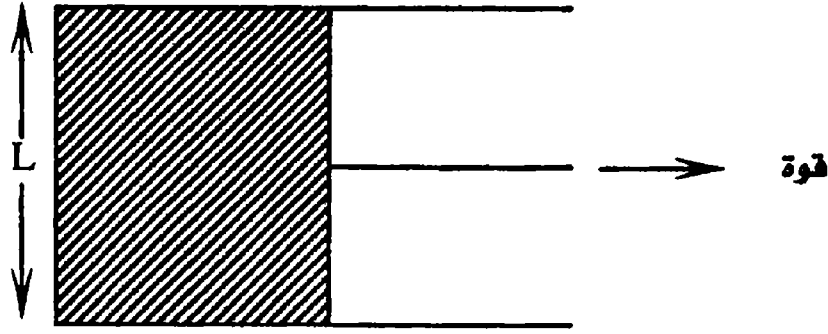
يمكن استخلاص تعريف للشد السطحي بالاستعانة بالشكل (3) الذي يمثل إطاراً من سلك معدني مرتب بشكل مكبي ، ويستخدم المكبي لغرض تمديد غشاء من الصابون . أن القوة اللازمة لتمديد الغشاء أو طبقة السائل المحصورة داخل الإطار تتناسب مع طول المكبي  $l$  . وبالنظر لوجود سطحين للغشاء فإن الطول الكلي يكون  $2l$  ، وتكون القوة  $f$  اللازمة للتمديد :

$$f = \gamma (2l) \quad (4)$$

ويسمى ثابت التناسب  $\gamma$  بالشد السطحي (Surface Tension) . وينظر إلى  $\gamma$  بأنه القوة المؤثرة على سطح له وحدة الطول . والشغل اللازم لتحريك المكبي لغرض تمديد الغشاء مسافة  $dx$  هو  $f dx$  ، أي  $2l \gamma dx$  ويكون التغير في مساحة الغشاء  $2l dx$  ، وعلى هذا فإن الشد السطحي :

$$\gamma = \frac{2l \gamma dx}{2l dx} = \frac{\text{الشغل}}{\text{التغير في مساحة الشغل}}$$

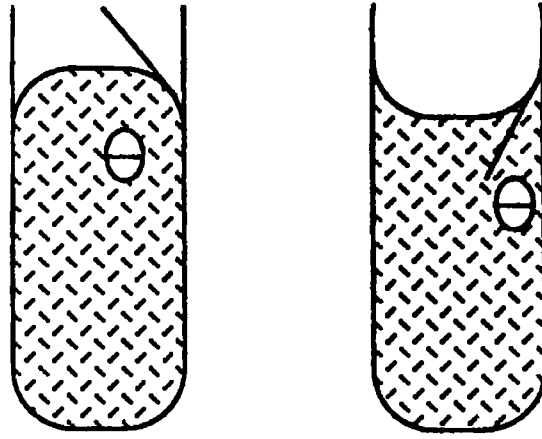
ويمكن من هذه العلاقة تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح .



شكل (٢) سلك مكبس وهو بدعم غشاء صابون

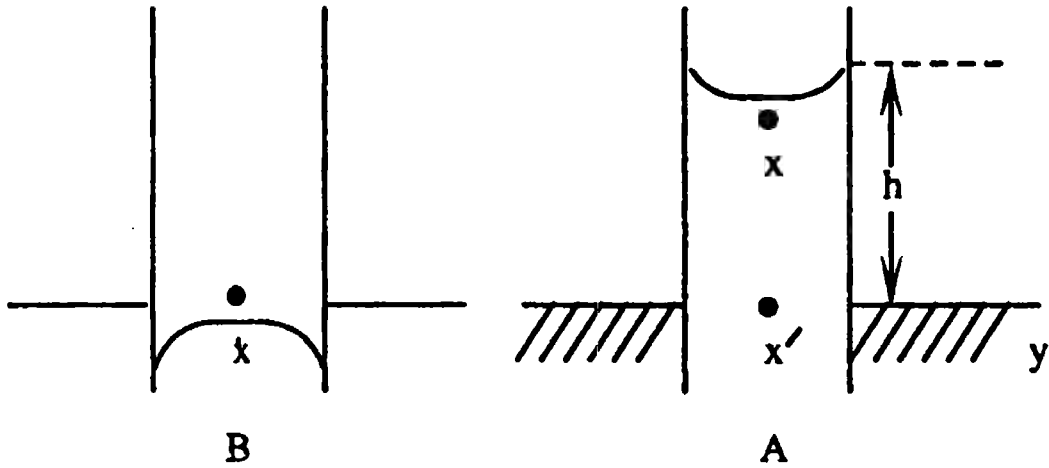
### الخاصية الشعرية Capillarity :

تميل جزيئات سائل موضوع في أنبوبة شعرية إلى الانجذاب نحو جدران الأنبوب ، سيما بالنسبة للجزيئات القريبة من الجدران كما هو الحال بالنسبة للماء الموضوع في أنبوبة شعرية . أن جزيئات السائل الواقعة على سطح الأنبوب والقريبة من الجدران تنجذب نحو الجدران أكثر من انجذابها نحو جزيئات السائل المحيطة بها من الجانب والأسفل . ولما كان سطح السائل يميل إلى التقلص بفعل الشد السطحي فإنه يترتب على هذا اقتصار هذا التقلص على جزيئات السطح البعيدة عن جدران الأنبوبة الشعرية . ونتيجة لانجذاب جزيئات سطح السائل نحو الداخل ولانجذاب جزيئات السطح القريبة من الجدران نحو جدران الأنبوبة فإن سطح السائل يأخذ شكل انحناء ويتقعر سطح السائل نحو الخارج ، حيث يلامس السطح بخار السائل . وعندما ينعدم ميل جزيئات السائل كما في حالة الزئبق نحو جدران الأنبوبة الشعرية فإن سطح السائل ينجذب نحو الأعلى حيث يلامس السائل بخاره . وعلى هذا فإن نوع انحناء سطح السائل يتوقف على طبيعة السائل وعلى مدى ميل جزيئات السطح نحو جدران الأنبوبة الذي يحتوى على السائل . وعند وجود ميل لجزيئات السائل نحو جدران الإناء فيقال للسائل عندئذ بأنه يبيل (Wet) الجدار ، ويكون تقعر السطح نحو البخار والهواء الملامس للسطح . ويشير انعدام ميل جزيئات السائل نحو جدران الإناء إلى عدم قدرة السائل لتبلييل وترطيب الجدران ويكون سطح السائل عندئذ محدباً كما في الشكل ( ٤ ) ، ونجد الزاوية المحصورة بين السائل و سطح الصلب في هذه الحالة أكبر من  $90^\circ$  في حين أن الزاوية في الحالة السابقة حيث يبيل السائل جدران الإناء أقل من  $90^\circ$  .



شكل (٤)

إذا وضع سائل في أنبوب شعري فإن السطح يكون منحنياً ، ويكون نصف قطر الانحناء صغيراً . وعلى هذا ينشأ فرق في الضغط ( $\Delta P$ ) على جانبي الانحناء . وعند تصور أن الأنبوبة الشعرية مغمورة في سائل من النوع الذي يبيل جدران الأنبوبة كالماء . يكون سطح الماء في الأنبوبة الشعرية مقعراً نحو الأعلى حيث يلامس السطح بخار الماء كما في الشكل (٥) .



شكل (٥) الخاصية الشعرية

يكون الضغط عند نقطة x الواقعة تحت السطح مباشرة ( الشكل A ) أقل مما في فضاء بخار الماء الواقع فوق التقعر مباشرة وذلك بمقدار  $2\gamma/a$  حيث a نصف قطر الانحناء و  $\gamma$  الشد السطحي للسائل . أما عند نقطة y حيث يكون السطح أفقياً ويكون نصف قطر الانحناء كبيراً فسيكون هناك فرق صغير في الضغط عند جانبي السائل الموضوع في الإناء . ولما كان الضغط في فضاء البخار فوق x يجب أن يكون مشابهاً للضغط فوق y ينتج إذن أن الضغط تحت سطح السائل عند y لابد أن يكون



أكبر من الضغط عند  $x$  بمقدار  $2 \gamma / a$  . ونتيجة لكون الضغط عند  $y$  أكبر من الضغط عند  $x$  فإن السائل يندفع نحو الأعلى في الأنبوبة الشعرية . ويحدث اتزان عندما يصبح سطح السائل في الأنبوب الشعري على ارتفاع  $h$  فوق سطح السائل في الإناء . ويكون الضغط عند  $x$  مشابهاً للضغط عند  $y$  بسبب عمود السائل فوق  $x$  . والضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل  $h$  هو  $hgd$  بإعتبار  $g$  عجلة الجاذبية الأرضية و  $d$  الكثافة . وهذا الضغط الهيدروستاتيكي يكافئ فرق الضغط بين  $x$  و  $y$  والبالغ

$$hgd = 2 \gamma / a \quad (5) \quad \text{أى أن :}$$

$$\gamma = \frac{1}{2} hgda \quad (6) \quad \text{وأن}$$

ويرتبط نصف قطر  $(a)$  إنحناء سطح السائل بنصف قطر  $(r)$  الأنبوب الشعري بالعلاقة :

$$a/r = \cos \theta \quad (7)$$

حيث  $\theta$  زاوية التماس (Contact Angle) المشار إليها في الشكل ( ٤ ) فإذا كان سطح السائل في أنبوبة شعرية زجاجية على شكل نصف كرة ، تصبح زاوية التماس بين السائل والزجاج صفراً تقريباً ، ولذا فإن  $\cos \theta = 1$  ، وبذا تكون المعادلة (6) كالآتي :

$$\gamma = \frac{1}{2} hgdr \quad (8)$$

وتنطبق هذه المعادلة على ارتفاع الماء وبعض السوائل الأخرى في الأنابيب الشعرية .

والسوائل التي لا تبلل جدران الأنبوبة الشعرية الزجاجية فإن سطحها يكون محدباً نحو الأعلى ، ويكون الضغط في السائل تحت التحدب مباشرة أكبر مما فوق التحدب . ويميل مستوى مثل هذه السوائل إلى النزول إلى أقل من مستوى السائل المحيط به ( الحالة B ) في الشكل (5) . والمعادلة (8) تبقى قابلة للتطبيق على سلوك مثل هذه السوائل في الأنابيب الشعرية . ويعبر  $h$  شتدً عن مقدار انخفاض مستوى السائل في الأنبوبة الشعرية عن مستوى السائل المحيط به في الإناء . ويلعب الشد السطحي دوراً بارزاً ومهماً في صعود ونزول السوائل في الأنابيب الشعرية ، وهذه هي الخاصية الشعرية Capillarity وتستخدم عملية صعود سائل في أنبوبة شعرية لقياس الشد السطحي للسائل . يقاس ارتفاع عمود السائل  $(h)$  في الأنبوبة الشعرية المغمورة في السائل إلى عمق معين . فإذا عرف نصف قطر الأنبوبة الشعرية  $(r)$  وعرفت كثافة السائل  $(d)$  فإن بالإمكان عندئذ إيجاد الشد السطحي للسائل باستخدام العلاقة (5) .

ولغرض تفادى تقدير  $\tau$  واستعماله فى المعادلة (8) فإنه تجرى مقارنة ارتفاع سائل فى أنبوبة شعيرية بارتفاع سائل آخر قياسى كالماء أو البنزين الذى يكون شدة السطحى معلوماً . فإذا كان ارتفاع السائل المراد إيجاد شدة السطحى  $\gamma$  هو  $h$  وكثافته بدرجة حرارة معينة هى  $d$  فإن :

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{hd}{h_0 d_0} \quad (9)$$

حيث  $d_0$  كثافة السائل القياسى عند نفس درجة الحرارة والذى يبلغ شدة السطحى  $\gamma_0$  وارتفاعه فى نفس الأنبوب الشعرى هو  $h_0$  .

ونستخدم كتلة (m) قطرة من سائل متساقت من نهاية أنبوبة عمودية على هيئة قطارة فى تقدير الشد السطحى للسائل . إذ أن الكتلة  $m$  تتناسب مع الشد السطحى  $\gamma$  للسائل . وتدعى هذه بطريقة وزن القطرة (Drop Weight Method) . وتقارن كتلة قطرة سائل (m<sub>1</sub>) المراد إيجاد شدة السطحى  $\gamma_1$  بكتلة قطرة من سائل قياس (m<sub>2</sub>) الذى يعرف شدة السطحى  $\gamma_2$  عند نفس الظروف ، حيث :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{m_1}{m_2} \quad (10)$$

فإذا كان أحد السائلين قياسياً كالماء أو البنزين فإنه بالإمكان الاستعانة بشدة السطحى وبكتلة قطرة منه فى إيجاد الشد السطحى لسائل آخر ، وذلك من معرفة كتلة قطرة من هذا السائل .

#### تأثير درجة الحرارة على الشد السطحى :

يقبل الشد السطحى لسائل عموماً مع تزايد درجة حرارته . وبين العالم أوتفوس العلاقة بين طاقة السطح المولارية (Molar Surface Energy) ودرجة الحرارة وهى مبنية على فكرة الحالات المتناظرة . فإذا كان  $v$  يمثل الحجم المولى لسائل ( أى مقلوب كثافته ) و  $M$  وزنه الجزيئى فإن  $Mv$  يمثل الحجم المولارى (Molar Volume) . فإذا اعتبر السائل كروياً فإن مساحة الكرة تتناسب مع المقدار  $Mv$  ، وحاصل ضرب المساحة السطحية المولارية هذه بالشد السطحى  $\gamma$  للسائل يعبر عن طاقة السطح المولارية للسائل  $\gamma (Mv)^{2/3}$  . واستناداً إلى Botvos فإن هذه الكمية تتغير خطياً مع درجة الحرارة  $t$  وفق المعادلة :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = a - kt \quad (11)$$

حيث  $a$  و  $k$  ثابتين و  $t$  درجة الحرارة المثوية . وتقدر قيمة  $a$  بناءً على أنه عند درجة الحرارة الحرجة  $t_c$  عندما يختفى السطح الفاصل بين سائل وبخاره المشبع يصبح الشد السطحي مساوياً للصفر ، وتصبح العلاقة الأخيرة في هذه الدرجة الحرارية كما في :

$$0 = a - kt_c$$

$$a = kt_c$$

$$(12) \quad \text{وأن :}$$

وبذلك تتحول المعادلة (11) إلى الشكل التالي :

$$\gamma (Mv)^{2/3} = k (t_c - t) \quad (13)$$

### تركيب وصبيعة أغشية اسطح :

إذا فرضنا أن مقداراً قليلاً من حامض الستيريك (Stearic Acid)  $CH_3 (CH_2)_{16} COOH$  قد أضيف إلى كمية من الماء الموضوع في إناء . تنتشر جزيئات الحامض على سطح الماء ، وإذا كان مقدار الحامض المضاف كافياً لتغطية سطح الماء بصورة كاملة ، فإن سطح الماء يصبح مغطى بغشاء رقيق من حامض الستيريك . وترتبط مجموعة الحامض بجزيئات الماء الواقعة على السطح بسبب التجاذب الكهربائي بين المجموعة وجزيئية الماء . أما السلسلة الهيدروكربونية في جزيئية حامض الستيريك فإنها تتجه نحو الخارج وتبقى معلقة في الهواء المحيط بـ سطح الماء . وهكذا تنتظم جزيئات حامض الستيريك فوق سطح الماء ، بحيث تكون النهايات الهيدروكربونية متجهة نحو الخارج بعيدة عن سطح الماء بينما ترتبط المجاميع الحامضية بجزيئات الماء الواقعة أو القريبة من السطح . وتسمى مثل هذه الطبقة من جزيئات حامض الستيريك المرتبة على سطح الماء بغشاء السطح أو رق السطح (Surface Film) وتمتاز الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكربونية طويلة بقابلية تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . والواقع أن السلسلة الهيدروكربونية للحامض تعيق ذوبان الحامض في الماء . أما الأحماض العضوية التي تشتمل على سلاسل هيدروكربونية قصيرة فإنها عادة تذوب في الماء ، ولذا فإنها لا تمتلك القدرة على تكوين أغشية السطح غير القابلة للذوبان في الماء . وعموماً فإن المواد التي يقع عليها الاختيار لتكوين أغشية السطح لابد أن تكون تلك التي تمتلك فعالية السطح (Surface Activity) . ويمكن الإفادة من ظاهرة تكوين أغشية السطح في التعرف على الأبعاد الجزيئية للمواد المختلفة التي تمتاز بفعالية السطح .

وهكذا فإن حركة جزيئات حامض الستيريك على سطح الماء تشتمل على حركة غشاء السطح ، وزيادة رص جزيئات الحامض ، هذا الغشاء . وتحسب مساحة الجزيئية الواحدة من حامض الستيريك من حاصل قسمة مساحة غشاء السطح على عدد جزيئات حامض الستيريك الموجودة في الغشاء . وتقدر مساحة غشاء السطح بالاستعانة بالتدرجات الموجودة على حافات الخوض ، أى الأبعاد المحصورة بين الحاجز الثابت والحاجز القابل للحركة . أما عدد جزيئات حامض الستيريك فيتم تقديره إما من وزن أو من حجم الحامض وكثافته فى درجة حرارة القياسات .

ويفترض أن يشتمل غشاء السطح على جزيئات حامض الستيريك . فإذا افترض أن الحجم الذى يشغله عدد افوكادو من جزيئات حامض الستيريك مكافئاً لحجم مول من سائل حامض الستيريك ، فإن :

$$\text{حجم } N \text{ من جزيئات حامض الستيريك} = \frac{M}{d} = \frac{284}{0.85} = 330 \text{ سم}^3$$

باعتبار  $M$  الوزن الجزيئى الغرامى (284) لحامض الستيريك و  $d$  كثافة الحامض 0.85 جم / سم<sup>3</sup> فى درجة الحرارة الاعتيادية . وهكذا فإن حجم جزيئية واحدة من حامض الستيريك :

$$\frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N} = 550 \text{ Å}^2$$

وتحتوى السلسلة الهيدروكربونية فى جزيئية حامض الستيريك على (17) ذرة كربون وإذا افترض أن قطر كل ذرة فى السلسلة فى حدود 1.25 انكستروم ، فإن طول السلسلة الهيدروكربونية يكون فى حدود :

$$A \cdot (1.25) = 21 \text{ (17)}$$

وعلى فرض أن مجموعة الحامض ( $\text{COOH}$  -) تكون غير ظاهرة وتغمر فى الماء ، فإن مساحة المقطع العرضى لجزيئية حامض الستيريك تكون :

$$\frac{550}{21} = 26 \text{ Å}^2$$

والقيمة الحسابية هذه المبنية على الوزن الجزيئى الغرامى والكثافة والأبعاد الذرية تتفق إلى حد كبير مع القيمة 20.5 المستخرجة عملياً بطريقة ميزان السطح .

### ضغط الغشاء والقوانين الغازية :

قد ينخفض الشد السطحي لسائل نتيجة ذوبان مادة معينة فيه ، والمادة المذابة تتركز عندئذ على السطح أو السطح البينى أكثر مما فى المحلول . ويعنى هذا امتزاز المادة على سطح ( أو سطح البينى ) السائل . وقد يكون مقدار الإمتزاز كافياً لتكوين

غشاء على سطح السائل بسما زئبية على امتداد مساحة السطح . إن مثل هذه الطبقة الأحادية الجزيئية على أسطح السائل ( أو عند السطح بين سائلين ) تسلط ضغطاً  $\pi$  يدعى بضغط الغشاء (Film Pressure) تقدر كميته بالعلاقة :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (14)$$

حيث  $\gamma_0$  الشد السطحي للسائل النقي و  $\gamma$  الشد السطحي للمحلول ، أى للسائل بعد إذابة مادة معينة فيه . ويكون هذا الضغط ذا بعدين (Two-Dimensional) أى أن تأثيره يقتصر على بعدين ، وهما بعدى السطح ، بعكس الضغط الاعتيادى الذى تسلطه جزيئات غاز الذى يمتد تأثيره إلى ثلاثة أبعاد فى الفضاء . وتكون وحدة ضغط الغشاء  $\pi$  بدلالة النيوتن على المتر ، بينما تكون وحدة الضغط لغاز هـى النيوتن على المتر المربع ( أو الداين على السنتيمتر المربع حسب النظام القديم ) .

وإذا اعتبر هو حاصل قسمة عدد مولات المادة المذابة فى وحدة السطح ، وعندما تكون كمية المذاب مولاً واحداً فإن  $1/A =$  حيث  $A$  مساحة السطح أى أن :

$$\pi A = RT \quad (15)$$

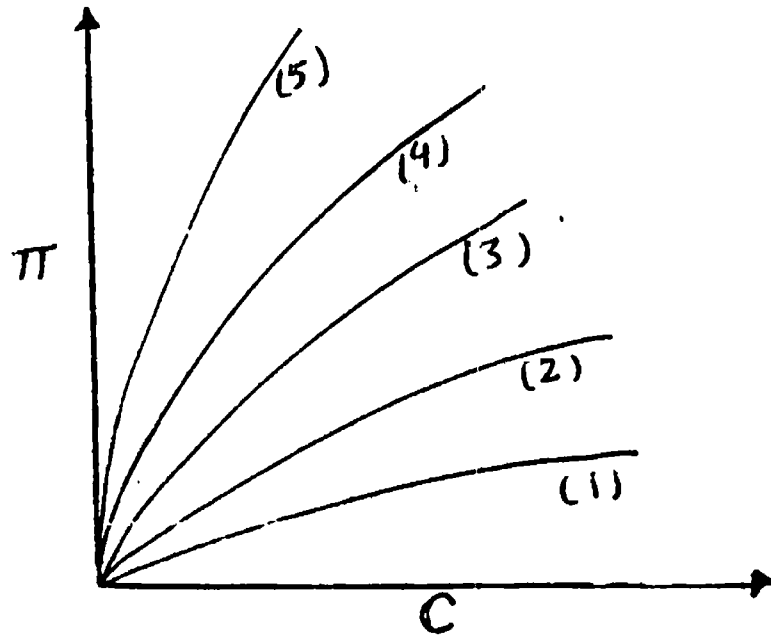
وهذه المعادلة شبيهة بقانون الغازات  $PV = RT$  بالنسبة لمول واحد من غاز مثالى .

يستنتج من المعادلة (15) أن غشاء السطح المتكون على سطح سائل فى المحاليل المخففة يخضع لمعادلة الحالة (State Equation) المعبرة عن غاز مثالى على بعدين (Two-Dimensional Ideal Gas) ويبين الشكل (6) تزايد ضغط الغشاء بالنسبة لسلسلة من محاليل الكحولات المائية مع تزايد تركيز  $C$  للكحولات .

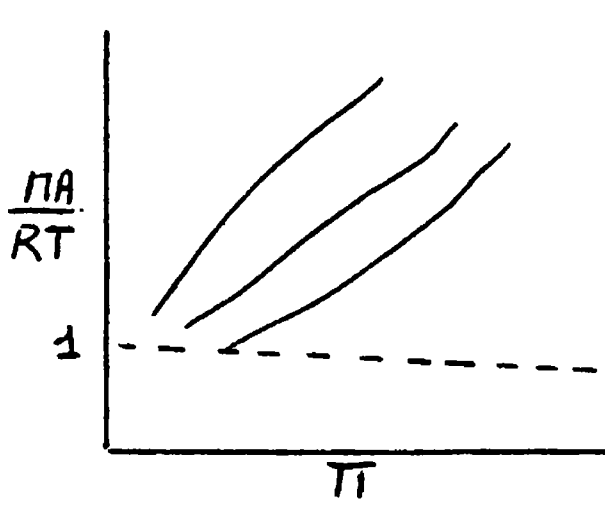
والشكل (7) يبين علاقة ضغط الغشاء بلوغارتم التركيز لنفس الكحولات . أما الشكل (8) فإنه يبين تغير ضغط الغشاء  $\pi$  مع المقدار  $\pi A/RT$  . ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لجزيئية واحدة كما يلى : (16)

$$\pi \sigma = kT$$

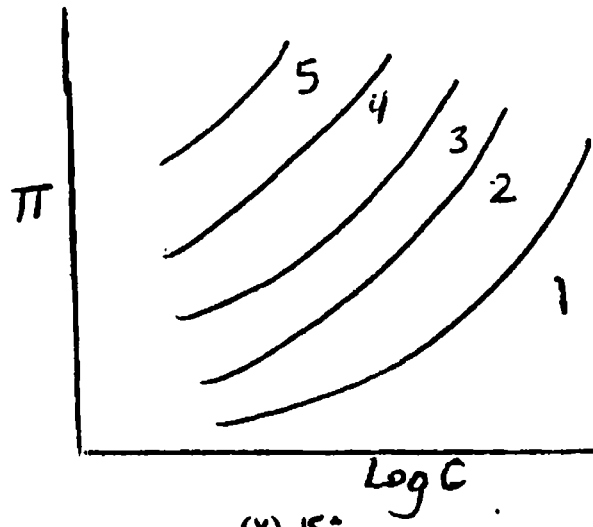
حيث  $\sigma$  تشير هنا إلى المساحة التى تشغلها الجزيئية الواحدة فى غشاء السطح أما  $A$  فكانت تشير إلى المساحة التى تنتج من مول واحد من الجزيئات فى غشاء السطح . ويبين الشكل (9) علاقة الضغط  $\pi$  بـ  $\sigma$  .



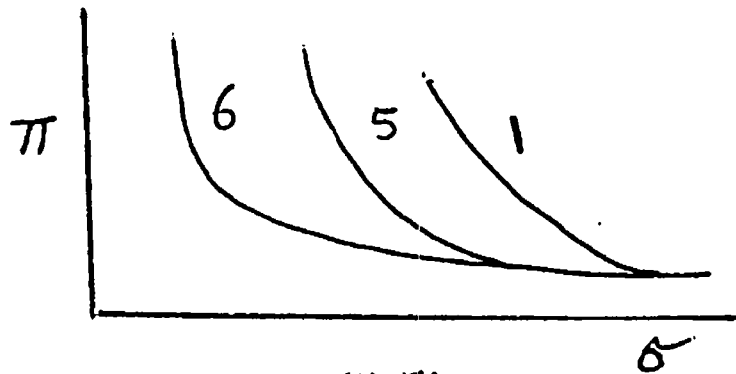
شكل (٦) علاقة ضغط الغشاء بالتركيز  
بالنسبة لكحولات ذائبة بالماء :  
(١) كحول بيوتيلي (٢) كحول أميلي (٣) كحول هكسيلي  
(٤) كحول هبتيلي (٥) كحول اوكتيلي



شكل (٨)



شكل (٧)



شكل (٩)

ويمكن كتابة المعادلة (15) بالنسبة لـ  $n$  من المولات كما فى :

$$\pi A = nRT \quad (17)$$

ولما كان  $n = W/M$  ، حيث  $W$  وزن المادة المذابة و  $M$  وزنها الجزيئى فإن يفاد من هذه المعادلة ، وكذلك المعادلة (16) فى تقدير الوزن الجزيئى للبروتينات . حيث تنشر كمية صغيرة ومعلومة من البروتين على سطح سائل ، بحيث يكون البروتين غشاء غير قابل للذوبان على سطح السائل . فإذا كان وزن البروتين قليلاً ، بحيث يصح اعتبار المحلول مخففاً ، وبذلك تتحقق ظروف الغاز المثالى على بعدين ، ويصح عندها تطبيق المعادلة (17) واعتبار  $A$  مساحة غشاء السطح و  $W$  وزن البروتين ، ويقاس ضغط الغشاء  $\pi$  باستخدام ميزان السطح . وقد ساعدت هذه الطريقة على إيجاد الوزن الجزيئى لزال البيض والبالغ 40.000 ، وهذا الرقم يتفق مع الوزن الجزيئى للالبومين المستخرج الطرق الأخرى .

يلاحظ فى الشكل (8) أن قيمة  $\pi A/RT$  تقترب من الواحد الصحيح فى الضغوط المنخفضة القريبة من الصفر ، بينما تزداد قيم المقدار  $\pi A/RT$  مع تزايد الضغط  $\pi$  مما يدل على المحيد عن السلوك المثالى . أن سلوك غشاء السطح كغاز مثالى ذى بعدين يكون فقط فى القيم المنخفضة للضغط  $\pi$  حتى تقترب القيمة من الصفر ، ويحيد السلوك الغازى لغشاء السطح عن المثالية بتزايد ضغط السطح  $\pi$  . والأشكال البيئية فى الشكل (9) نتيجة رسم علاقة  $\pi$  مع  $\sigma$  شبيهة بسلوك الغازات فى الضغوط العالية والدرجات الحرارية التى تزيد على الدرجة الحرجة . وهذا الشبه يتيح صياغة العلاقة التالية بالنسبة للسلوك غير المثالى :

$$\pi (A - A^\circ) = qRT \dots\dots\dots (18)$$

باعتبار  $A^\circ$  له مفهوم المساحة المستثناة للمول الواحد وأن  $q$  مقياس لقوى التجاذب . ويمكن كتابة هذه المعادلة كما فى :

$$\pi A/RT = (A^\circ/RT) \pi + q \dots\dots\dots (19)$$

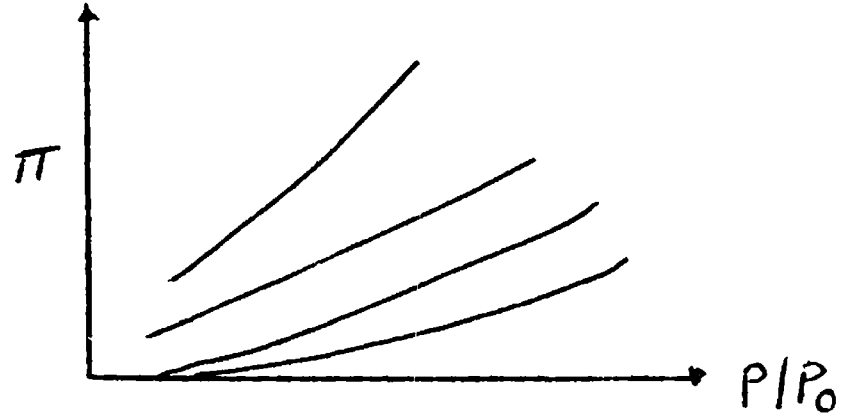
وهناك صيغ أخرى لمعادلة الغاز غير المثالى على بعدين :

$$\pi (A - A^\circ) = RT \dots\dots\dots (20)$$

والمعادلة التالية الشبيهة بمعادلة فاندرفال :

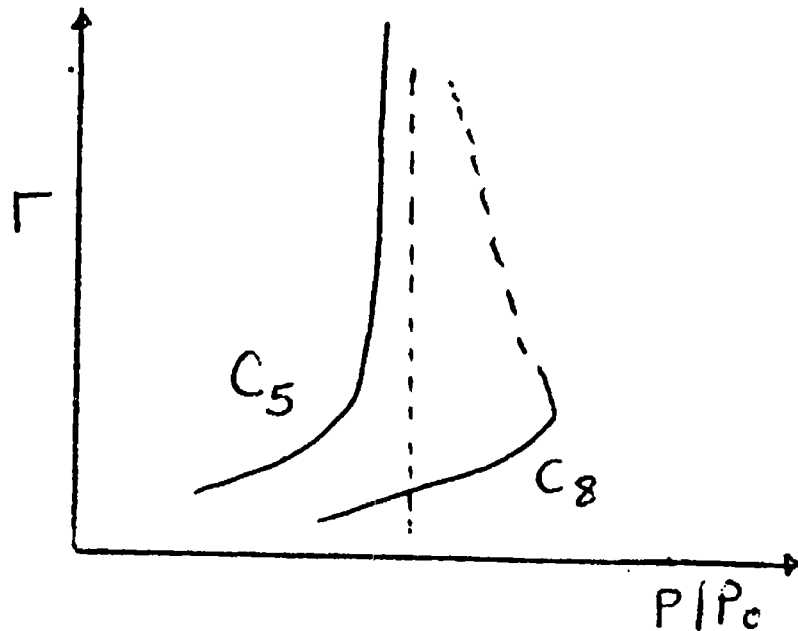
$$(\pi + a/A^2) (A - A^\circ) = RT \dots\dots\dots (21)$$

وقد يحدث الامتزاج على سطح سائل من الحالة البخارية بدلاً من المحلول . ويبين الشكل (10) تزايد قيم  $\pi$  ، أو انخفاض الشد السطحي عند تعويض الماء إلى أبخرة الهيدروكربونات ، باعتبار  $P^\circ$  ضغط البخار المشبع للهيدروكربون السائل و  $P$  ضغط البخار المناظر للشد السطحي  $\gamma$  .



شكل (١٠) ازدياد ضغط السطح وانخفاض الشد السطحي للماء في 15° مئوية بسبب إمتزاج هيدروكربونات مختلفة على سطحه

ويمكن كذلك رسم المعلومات بدلالة علاقة  $\Gamma$  مقابل  $P/P^\circ$  كما في الشكل (11).



شكل (١١) أيزوثيرم الإمتزاج للنيتان والاكثان في 15° مئوية



فإذا جعل :

$$b = \frac{\sigma}{\delta (2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \exp [ -(E_a - E_d)/RT] \quad (7)$$

فإنه يمكن التوصل إلى العلاقة : (8)

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

ويمكن تعريف  $\theta$  بدلالة عدد المولات ( $n$ ) الممتزة عند التغطية  $\theta$  . والعدد الكلى للمولات ( $n_m$ ) اللازمة لتكوين طبقة جزيئية واحدة على السطح كما فى :

$$\theta = \frac{n}{n_m} \quad (9)$$

$$n = \frac{n_m P}{(1/b) + P} \quad (10) \quad \text{أو أن :}$$

وعند الضغوط الواطئة حيث  $p \gg 1/b$  تتحول المعادلة (10) إلى الشكل التالى :

$$n = n_m bp = P \text{ ( ثابت )} \quad (11)$$

وبذلك يتحول ايزوثيرم لنكماير إلى ايزوثيرم هنرى . أما فى الضغوط العالية

$$n = n_m \quad \text{حيث يكون : } p \ll 1/b \text{ فإن :} \quad (12)$$

ويمكن الحصول على معلومات أوفى عن الثابت  $b$  من الاشتقاق الاحصائى حيث

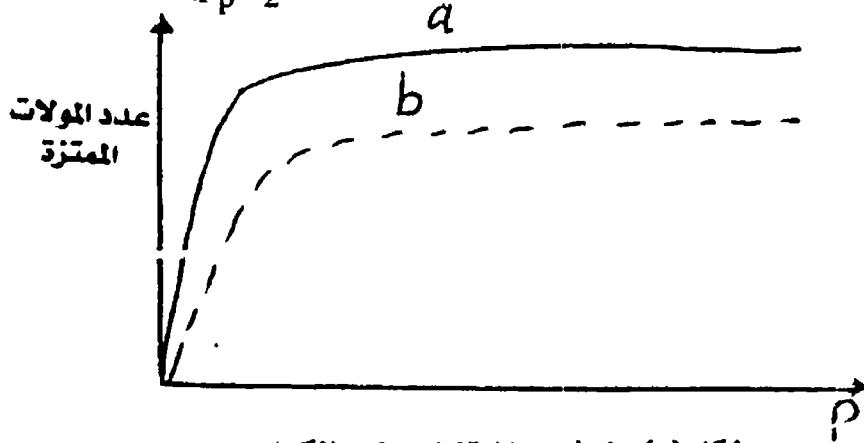
يكون :

$$b = \frac{h^3}{(2 \pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}} \cdot \frac{f_s}{f_g} \exp (q/RT) \quad (13)$$

حيث  $f_g$  و  $f_s$  هما دالتا التجزئة للجزيئية فى الحالة الممتزة وفى الحالة الحرة على التوالى . ويعبر فرق الطاقة بين الحالتين عن حرارة الإمتزاز  $q$  . ويمكن تحديد ملامح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز من العلاقات (10) إلى (12) كما فى الشكل (1) . وتتقرر سرعة تصاعد ايزوثيرم لنكماير وفق المعادلتين (11) و (13) فى ضغوط الإلتزان المنخفض بدلالة حرارة الإمتزاز ودرجة الحرارة . ويعبر الشكل (1 - a) عن إمتزاز كيميائى قوى ( عندما تكون  $q$  كبيرة ) بينما الشكل (1 - b) عن إمتزاز ضعيف . ويحدث التغير عن  $a$  إلى  $b$  فى الشكل (1) بالنسبة لأى نظام إمتزاز وذلك بارتفاع درجة الحرارة .

وقد يكون الإمتزاز الكيميائي مصحوباً بالتفكك كما هو الحال عند إمتزاز الهيدروجين على الفلزات الانتقالية ، ويصبح ايزوثيرم لنكماير للإمتزاز فى مثل هذه الحالات كما فى :

$$n = \frac{n_m (b_p)^{\frac{1}{2}}}{1 + (b_p)^{\frac{1}{2}}} \quad (14)$$



شكل (١) ايزوثيرم الإمتزاز من نوع لنكماير

وينتج هذا بسبب اشتراك موقعين لإمتزاز أو إبتزاز الجزيئية الغازية الواحدة ، حيث يصبح المقداران  $(1 - \theta)$  و  $\theta$  مساويين إلى  $(1 - \theta)^2$  و  $\theta^2$  على التوالى فى المعادلتين (3) و (4) . ولغرض معرفة فيما إذا كانت الجزيئية الممتزة تخضع لايزوثيرم لنكماير المعبر عنه بالمعادلة (10) أو كما فى (14) فإنه يمكن كتابة المعادلتين بأسلوب آخر كما فى :

$$\frac{P}{n} = \frac{1}{n_m b} + \frac{P}{n_m} \quad (15)$$

بالنسبة للجزيئية التى تعانى تفككاً عند الإمتزاز ، وكما فى :

$$\frac{P^{\frac{1}{2}}}{n} = \frac{1}{n_m b^{\frac{1}{2}}} + \frac{P^{\frac{1}{2}}}{n_m} \quad (16)$$

وتكون العلاقة بين قيم  $p/n$  و  $p$  فى الحالة الأولى ( المعادلة 15 ) خطية بينما تتحقق مثل هذه العلاقة الخطية من رسم قيم  $P^{\frac{1}{2}}/n$  مقابل  $P^{\frac{1}{2}}$  وفق المعادلة (15) .

وقد يتم إمتزاز الجزيئات على سطح معين بحالتين مختلفتين ، بالحالة الجزيئية والتفككة فى آن واحد ، فإنه يمكن استخلاص معادلة عامة لوصف الأيزوثيرم وفق المعادلة التالية :

$$n = \sum_i \frac{n_{m_i} b_i P_i}{1 + b_i P} + \sum_j \frac{n_{m_j} (b_j P)^{\frac{1}{2}}}{1 + (b_j P)^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

## الفصل السادس : دراسة الإمتزاز

### آيزوثيرمات الإمتزاز :

عندما يعانى غاز ما امتزازاً على سطح فى حرارة معينة ، فإنه يحدث فى الغالب إتران بين كمية الغاز التى عانت الإمتزاز على السطح والكمية التى بقيت فى الحالة الغازية ، يتضح من هذا أن كمية الإمتزاز فى درجة حرارة ثابتة تصبح فى حالة إتران مع ضغط الإتران للغاز الذى لم يعان الإمتزاز . وعند تزايد الإمتزاز يتحقق توازن جديد فى نفس درجة الحرارة بين الكمية الجديدة للإمتزاز والضغط الجديد للغاز المتبقى بحالة حرة . فهناك إذن ضغط إتران مختلفة مناظرة لكميات الإمتزاز المتعاقبة على ذلك السطح فى درجة حرارة معينة . يستدل من هذا أن كمية الإمتزاز تعتمد على ضغط الإتران عند ثبوت درجة الحرارة ، وأن مثل هذه العلاقة تسمى بالآيزوثيرم والمشكلة تكمن فى صعوبة قياس ضغط الإتران فى حالات كثيرة كتلك التى تتعلق بالإمتزاز الكيميائى الذى يحدث بشدة ، حيث يصبح ضغط التوازن منخفضاً جداً ، إضافة إلى التفكك الذى قد يصاحب الإمتزاز الكيميائى سيما فى درجات الحرارة العالية . ويفيد الآيزوثيرم فى استخلاص معلومات مفيدة عن طبيعة الإمتزاز . وينبذ اعتماد الآيزوثيرم على درجة الحرارة فى الحصول على الكميات الثيرموديناميكية الخاصة بعملية الإمتزاز .

الإمتزاز الكيميائى يحدث عادة على السطح وأنه يجرى فى درجة حرارة معينة لحين اكتمال تغطية السطح بالمادة الممتزة على فرض أن التفاعل على السطح لا يشتمل على عملية اندماج (Incorporation) أما فى حالة الإمتزاز الطبيعى فقد يستمر الإمتزاز حين يحوي طبقة إمتزاز بسمت عدة جزيئات . وهناك نقطة أخرى تخص حركية الدقائق الممتزة ، فقد تكون الدقيقة الممتزة حرة فى الحركة على السطح أو تكون مقبلة بموقع الإمتزاز ، بحيث تنحصر حركتها فى حدود الموقع نفسه . والغاز الذى يعانى امتزازاً من النوع الأول ، أى عندما تكون جزيئاته الممتزة حرة الحركة على السطح ، فإنه يسلك على السطح سلوك غاز له القدرة على الحركة ضمن بعدين . وتقرر حالة الدقائق الممتزة على سطح نوع الآيزوثيرم الذى يمكن الحصول عليه عند الإمتزاز .

والإمتزاز المحدد بطبقة جزيئية واحدة على السطح له أهمية خاصة ، حيث يستبعد حدوث تفاعلات بين الدقائق الممتزة في التغطية المنخفضة للسطح . أى أنه عندما يكون جزء صغير من السطح فقط مغطى بالمادة فإن الدقائق تكون عادة ممتزة على مواقع متبعثرة ومتباعدة عن بعضها البعض بحيث يستبعد أن تتأثر الدقائق ببعضها البعض . والغاز الذى يعانى مثل هذا الإمتزاز يسلك سلوك غاز له القدرة الحركية على بعدين ، بحيث يصح كتابة :

$$\phi A = nRT \quad (1)$$

حيث  $\phi$  ضغط السطح وهو ضغط الغاز على بعدين ،  $A$  المساحة التى يشغلها الغاز الممتز ،  $n$  عدد مولات الغاز الممتز ،  $R$  ثابت الغاز و  $T$  درجة الحرارة المطلقة . ويمكن من هذه العلاقة التوصل إلى ايزوثيرم مناظر إلى قانون هنرى الخاص بذوبان الغازات فى السوائل ، ويدعى عندئذ بآيزوثيرم هنرى للإمتزاز والذى يعبر عنه ب :

$$n = P \cdot \text{ثابت} \quad (2)$$

حيث تتناسب كمية الإمتزاز  $n$  مع ضغط الإمتزاز  $p$  .

وقد استطاع لنكماير اشتقاق آيزوثيرم هنرى للإمتزاز من دراسة حركات الإمتزاز والإبتزاز . وينطبق الآيزوثيرم المشتق على الإمتزاز الموقعى المحدد بطبقة جزيئية واحدة ، حيث تعانى الجزيئية إمتزازاً على موقع واحد وتتحدد حركته فى حدود الموقع ، بحيث تكون سرعة الإمتزاز ( $r_a$ ) :

$$r_a = \sigma \frac{P}{(2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} (1 - \theta) \exp (- E_a/RT) \quad (3)$$

حيث  $\sigma$  معامل التكثيف ،  $E_a$  طاقة تنشيط الإمتزاز . وبالنظر لعدم اعتمادية كل من  $\sigma$  و  $E_a$  على مدى التغطية ( $\theta$ ) . فإنه يصح الافتراض بعدم تأثر الدقيقة الممتزة بالجزيئات الممتزة الأخرى . وتكون سرعة الإبتزاز ( $r_d$ ) :

$$r_d = \delta \theta \exp (- E_d/RT) \quad (4)$$

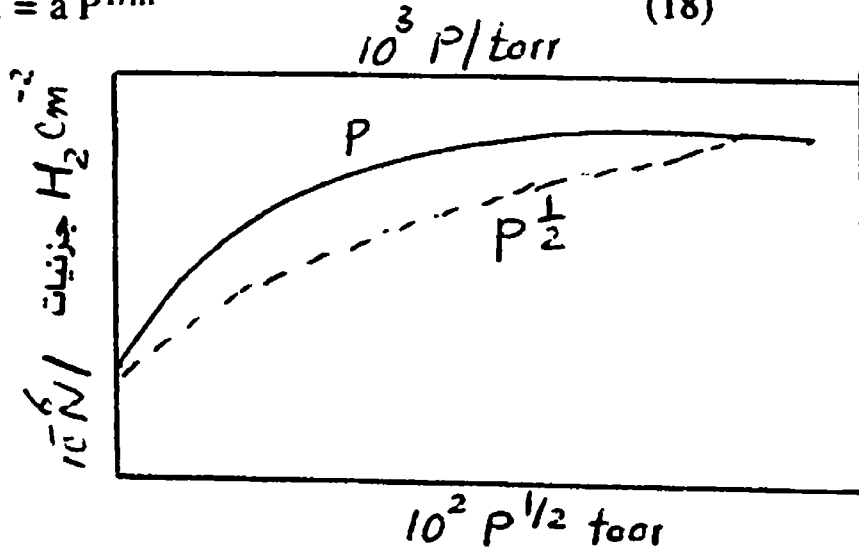
وعند حدوث الإمتزاز تصبح : (5)

$$\sigma (1 - \theta) \frac{P}{(2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \exp (- E_a/RT) = \quad \text{بحيث أن :}$$

$$\delta \theta \exp (- E_d/RT) \quad (6)$$

حيث  $n_{m_i}$  و  $n_{m_j}$  تعبران عن كميات الإمتزاز بالحالتين  $i$  و  $j$  على التوالي بحيث أن مجموع الكميتين يؤلف طبقة جزيئية واحدة على السطح ،  $b_j$  و  $b_i$  تعبران عن حالتى الإمتزاز بحرارتى إمتزاز مختلفتين . فالهيدروجين الممتز على النيكل يعانى نوعين من الإمتزاز الجزيئى والمتفكك . فإذا رسمت مولات الغاز الممتز ( $n$ ) على رق النيكل فى  $273^\circ$  مطلقة مقابل الجذر التربيعى للضغط المتوازن  $P$  تظهر علاقة خطية فى الضغوط المنخفضة ( $P < 3 \times 10^{-3}$  torr) كما فى الشكل (2) . ويفترض عند وضع المعادلة (17) عدم تجانس سطح الإمتزاز ووجود مواقع مختلفة الطاقة على السطح ، ومع ذلك فإن للمواقع المختلفة حرارة إمتزاز ثابتة . وقد تختلف حرارة الإمتزاز بالنسبة للمواقع المختلفة مما يترتب عليها تغير قيمة  $b$  فى المعادلة (17) ، وعندئذ يجب إبدال حاصل الجمع بتكامل . وقد تختلف حرارة الإمتزاز مع المواقع وتغطية السطح ، كأن تقل حرارة الإمتزاز بصورة لوغاريتمية ، حيث عند تكامل المعادلة (17) يمكن الحصول على العلاقة :

$$n = a P^{1/m} \quad (18)$$



الشكل (٢) أيزوثيرم الإمتزاز لنظام  $H_2/Ni$  فى درجة ٢٧٣ مطلقة

والتي تم التوصل إليها من قبل فرنديلج ، ولذا يدعى الأيزوثيرم بأيزوثيرم فرنديلج للإمتزاز . وقد تكون العلاقة بين حرارة الإمتزاز  $q$  ومدى التغطية  $\theta$  خطية كما فى المعادلة (19) :

$$q = q_0 (1 - \alpha \theta) \quad (19)$$

فإذا عوض عن المقدار  $q$  فى المعادلة (7) بما يساويه من المعادلة (19) وجعل

$$q = -(E_a - E_d)$$

وباعتبار أن :

$$b_0 = \frac{\sigma}{\delta (2 \pi m kT)^{\frac{1}{2}}} \quad (20)$$

فإنه يستحصل على :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = b_0 P \exp [ q_0 (1 - \alpha \theta) / RT ] \quad (21)$$

ويأخذ لوغاريتم الطرفين وإعادة تنظيم المعادلة يستحصل على :

$$\ln P = - \ln [ b_0 \exp (q_0 / RT) ] + \frac{q_0 \alpha \theta}{RT} + \ln \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (22)$$

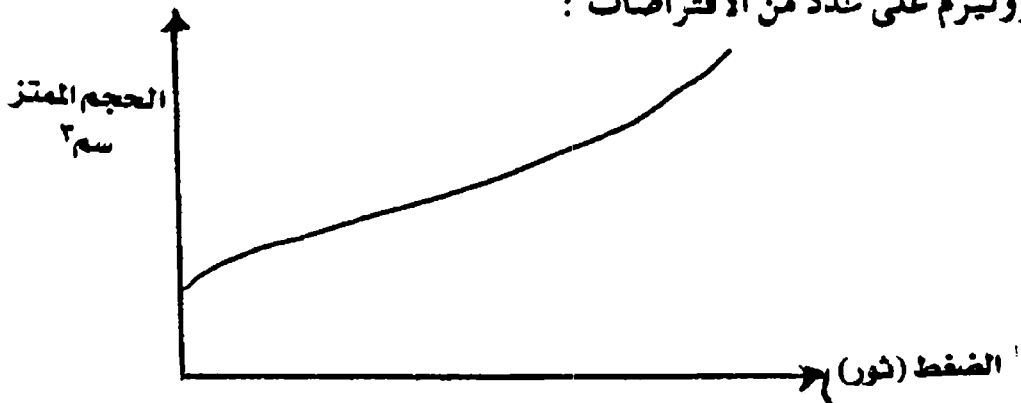
وتكون قيمة المقدار الوسطى في الجهة اليمنى من المعادلة (22) كبيرة بينما تكون قيمة المقدار الأخير قريبة من الصفر . وإذا عوض عن الجزء المحصور بين القوسين في المعادلة (22) بـ  $A_0$  فإن بالإمكان تحويل المعادلة إلى ايزوثيرم يمكن للإمتزاز كما في :

$$n = n_m \frac{RT}{q_0 \alpha} \ln (A_0 P) \quad (23)$$

والمعادلة الأخيرة تعبر عن العلاقة اللوغاريتمية بين التغطية  $\theta$  وضغط الإيزان  $P$  .

ويحدث غالباً في الإمتزاز الطبيعي أن يستمر الإمتزاز مع التغطية لحين تكوين طبقة متعددة الجزيئات على سطح الإمتزاز . وعندما يرسم  $n$  مقابل  $P$  فإن الإمتزاز يبدو كما لو كان قد وصل حد الثبوت أول الأمر ثم لا يلبث أن يزداد ثانية . ويبين الشكل (3) مثل هذا السلوك بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا .

وقد استطاع العلماء برونر (Bronrauer) وايميت (Emmett) وتيلار (Teller) إيجاد ايزوثيرم لإمتزاز متعدد الجزيئات وسمى بإيزوثيرم بي . أي . تي . والذي يفاد منه (PET Isotherm) في إيجاد المساحة السطحية للمواد الصلبة المسامية . ويبنى الايزوثيرم على عدد من الافتراضات :



الشكل (٢) إمتزاز النتروجين على السليكا بدرجة 77 مطلقاً

(١) أنه محاولة لتعميم العلاقة الخاصة بالإمتزاز الموقعي المحدد فى طبقة جزيئية واحدة .  
(٢) يكون السطح الذى يتم عليه الإمتزاز متجانساً ولا تحدث تداخلات وتفاعلات بين الدقائق الممتزة على السطح .

(٣) يتكون عمود من جزيئات الغاز أو المادة الممتزة على الموقع الخالى الواحد ، ولا تتداخل أو تتفاعل الزعمدة المختلفة مع بعضها البعض . وتكون حرارة الإمتزاز فى الطبقة الثانية أو العليا فى حدود حرارة التكثيف ( $q_L$ ) .

ويمكن اشتقاق معادلة الازوثيرم من دراسات الحركيات أو بالطرق الاحصائية ، حيث يستحصل على :

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (24)$$

حيث  $n$  عدد مولات الإمتزاز عند ضغط التوازن  $P$  و  $n_m$  عدد مولات الإمتزاز فى الطبقة الجزيئية الأولى و  $P_0$  ضغط البخار المشبع للغاز الممتز فى درجة حرارة القياس .

ويشتمل الثابت  $C$  على الفرق بين حرارة الإمتزاز للطبقة الجزيئية الأولى ( $q_1$ ) وحرارة الإمتزاز فى الطبقات التالية ( $q_L$ ) كما فى :

$$C = \exp [ (q_1 - q_L) / RT ] \quad (25)$$

وتكون العلاقة بين قيم  $\frac{P}{[n(P_0 - P)]}$  مقابل قيم  $\frac{P}{P_0}$  خطية عند انطباق

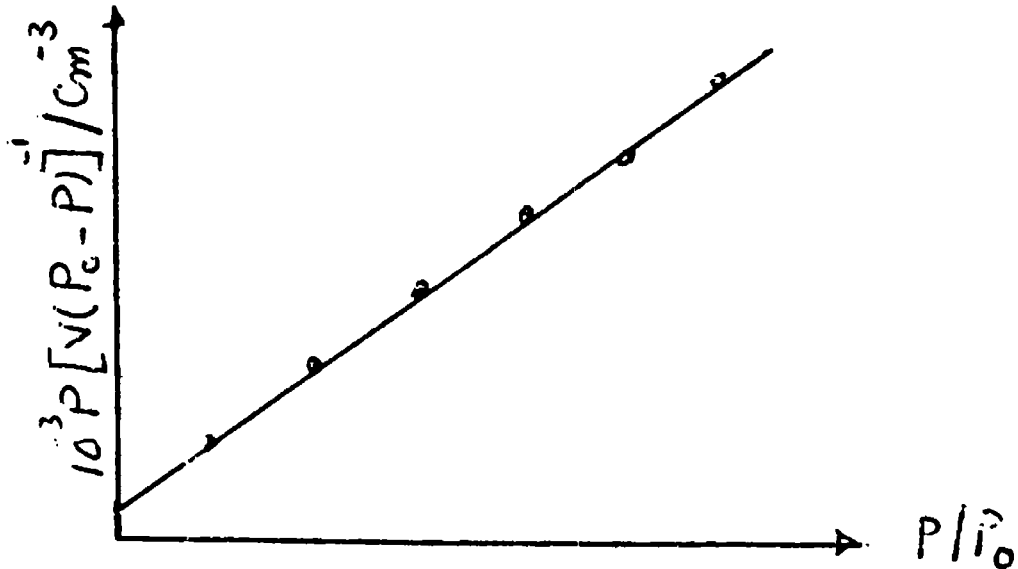
المعادلة (24) . ويستحصل من العلاقة الخطية على قيم  $n_m$  و  $C$  ، ويبين الشكل (4) علاقة بيانية وفق المعادلة (24) بالنسبة لإمتزاز النتروجين على السليكا . ويمكن الاستعاضة عن  $n$  فى المعادلة (24) بحجم الغاز الممتز  $v$  ، فتصبح المعادلة عندئذ كما فى :

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (26)$$

حيث  $v_m$  هو حجم الغاز اللازم لتكوين طبقة جزيئية على السطح فى درجة حرارة القياسات . والعلاقة وفق المعادلة تكون خطية عادة فى المدى  $0.05 < P/P_0 < 0.3$  .

ولغرض إيجاد المساحة السطحية الفعلية من المقدار  $v_m$  ( أو  $n_m$  ) لابد من معرفة المساحة السطحية الفعلية لجزيئية الغاز التى تعانى الأمتزاز على السطح . ولغرض حساب مساحة الجزيئية الممتزة يفترض تراص الجزيئات فى طبقة الإمتزاز وفق نظام تراص المسدس (Hexagonal Close Packed) وتكون كثافة الغاز الممتز نفس كثافة

الغاز المتصلب (Solidified) . وتظهر عدم الدقة فى تقديرات المساحة السطحية للمواد الصلبة وفق العلاقة (26) بسبب عدم الدقة فى تقدير مساحة مقطع الجزيئية المتمزة . وهناك مشكلة تكمن فى صعوبة تقدير المساحة السطحية الصغيرة كما هى الحالة مع المساحة السطحية للرقائق الفلزية (Metal Films) . وتنجم الصعوبة بسبب كون كمية الإمتزاز على مثل هذه المساحة مقاربة لكمية الغاز الضائعة فى أجزاء الجهاز وذلك من جراء تمدد الغاز فى جهاز التجربة من المصدر الذى يحفظ فيه الغاز إلى الإناء الذى يوضع فيه الرق الفلزي المراد قياس مساحته السطحية . ويمكن التغلب على المشكلة إلى حد ما بجعل غاز الإمتزاز ذى ضغط بخار شبع منخفض فى درجة حرارة القياس ( عادة 77° مطلقة ) .



شكل (٤) إمتزاز النتروجين على جل السليكا جل بدرجة 77 مطلقة  
حسب علاقة بى أى تى

#### حرارة الإمتزاز Heat of Adsorption :

تفيد حرارة الإمتزاز فى معرفة قوة الرابطة المتكونة فى عملية الإمتزاز . ويمكن إيجاد حرارة الإمتزاز من حساب اعتماد ضغط الإتزان فى عملية الإمتزاز على درجة الحرارة . ويمكن كذلك قياس حرارة الإمتزاز عملياً باستعمال المسعر (Calorimeter) وتستعمل أنواع مختلفة من المساعِر فى قياسات حرارة الإمتزاز . فالمعروف أن كمية الحرارة المتبادلة فى نظام معين مع المحيط الخارجى تتوقف على الظروف وعلى طريقة قياس التبادل الحرارى لأن الحرارة كما هو معروف من دراسة قوانين الترموديناميك ليست دالة للحالة .



تتحرر عادة كمية من الحرارة عند إمتزاز  $n_s$  جزيئية لمادة ما على مقدار معين من سطح الإمتزاز ( جرام واحد مثلاً ) ، وتدعى هذه الحرارة بحرارة التكامل للإمتزاز (Integral Heat of Adsorption) ويرمز إليها بـ  $q_{int}$  . والواقع أن حرارة التكامل للإمتزاز تعبر عن الفرق بين طاقة الغاز ( $E_g$ ) وطاقة الجزيئات الممتزة ( $E_s$ ) ، ولذا فإنه على فرض عدم حدوث شغل خارجي في عملية الإمتزاز ، فإن :

$$q_{int} = n_s (e_g - E_s) \quad (27)$$

وتقاس حرارة الإمتزاز بالكيلو جول للمول ( أو للجرام ) ، ولذا يتضح من المعادلة (27) أنها تتناسب مع كمية الإمتزاز  $n_s$  . والآن إذا زادت كمية الإمتزاز بمقدار  $dn_s$  بحيث تتحرر كمية إضافية من الحرارة مقدارها  $dq_{int}$  فإن :

$$q_{diff.} = \left( \frac{dq_{int.}}{dn_s} \right) \quad (28)$$

وتسمى  $q_{diff.}$  الحرارة التفاضلية للإمتزاز (Differential Heat Adsorption) . وعندما يتم الإمتزاز في درجة حرارة ثابتة ودون حدوث تغير محسوس في العدد الكلي للجزيئات فإن شغلاً معيناً ينتج من العملية . إذ يختفى حجم  $dv$  من الغاز عند ضغط  $P$  والذي يناظر إلى  $dn_s$  من الجزيئات الممتزة فإن الشغل المنجز باعتبار الحالة المثالية يكون :

$$Pdv = dn_s RT \quad (29)$$

ويكون الشغل المنجز من قبل الجزيئية الواحدة  $RT$  . ويتحول هذا الشغل إلى حرارة تضاف إلى حرارة الإمتزاز التفاضلية  $q_{diff.}$  لتكون الحرارة الناتجة كما في :

$$q_{iso.} = q_{diff.} + RT \quad (30)$$

وتسمى  $q_{iso.}$  بحرارة الإمتزاز الأيزوستيرية (Isosteric Heat of Adsorption) . ويمكن الحصول على قيمة  $q_{iso.}$  من تطبيق معادلة كلايوس - كلايرون على ايزوثيرمات مستحصلة عند نفس كمية الإمتزاز ، بحيث أن :

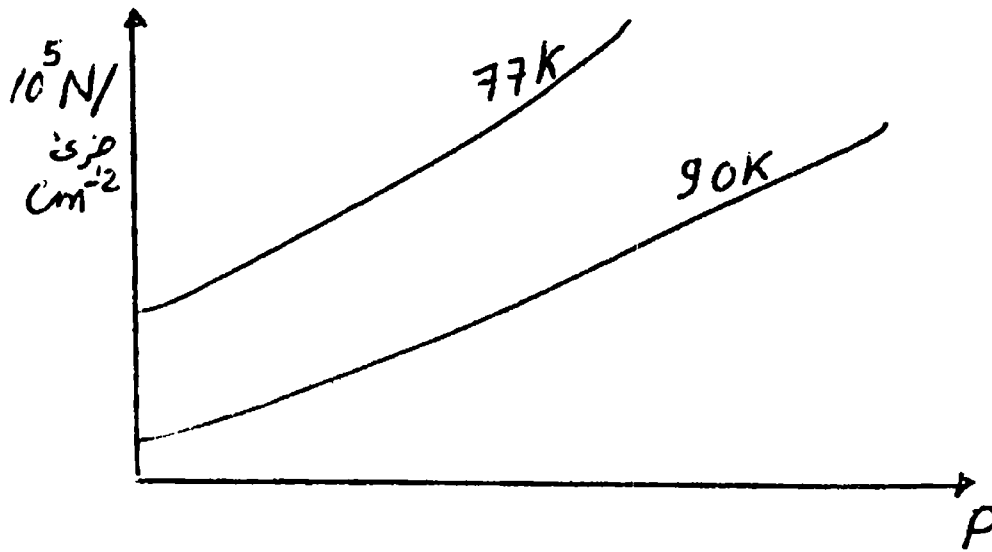
$$q_{iso.} = RT_2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta \quad (31)$$

ويتوقف نوع الحرارة المقاسة أثناء الإضافات القليلة من الغاز على سطح الإمتزاز على مقدار الحرارة المنتقلة إلى المسعر من جراء حدوث الشغل الخارجي . فإذا لم يحصل أى انتقال حراري من جراء الشغل الخارجي فإن الحرارة المقاسة تعبر عن  $q_{diff.}$  . أما إذا

حدث انتقال تام للحرارة الناجمة من الشغل الخارجى إلى المسعر فإن الحرارة المقاسة هي  $q_{iso}$ . لأن  $q_{iso}$  تزيد على  $q_{diff}$  وفق المعادلة (30) بمقدار  $RT$  الذى يعبر عن أقصى شغل منجز من قبل الغاز وباعتبار الحالة المثالية . والواقع أن الحرارة المقاسة عملياً هي ليست  $q_{diff}$  ولا هي  $q_{iso}$  وإنما تعبر عن قيمة وسط بين الحرارتين وتسمى الحرارة التفاضلية المسعرة للإمتزاز .

ويمكن الحصول على  $q_{iso}$  حسابياً من آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتين حراريتين كما فى الشكل (5) . إذ يتم تثبيت قيمة معينة لكمية الإمتزاز (على المحور العمودى) وتستخدم قيمتان للضغط المتوازن  $P$  ( $P_1$  و  $P_2$ ) فى درجتى الحرارة  $T_1$  و  $T_2$  (على الآيزوثيرمين) ، ثم تعوض هذه القيم فى معادلة كلاسيوس - كلايرون المتكاملة كما فى :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{q_{iso}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (32)$$



شكل (5) - آيزوثيرم الإمتزاز فى درجتى 77 K و 90 K للنظام المشتمل على إمتزاز CO على مسحوق النحاس .

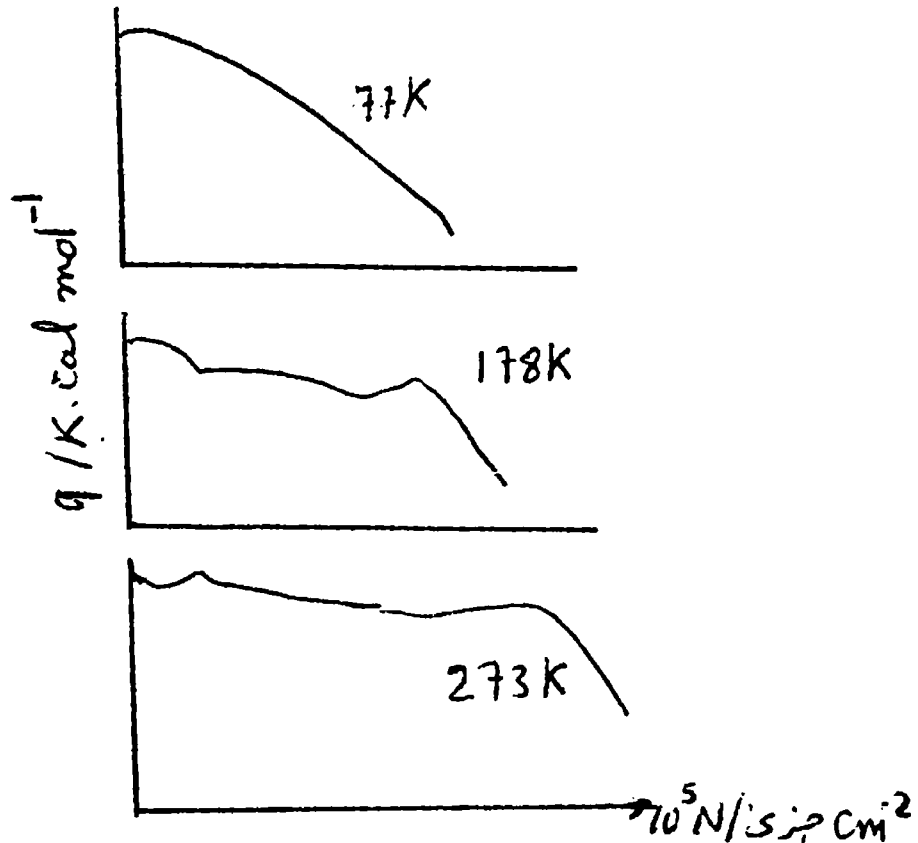
وتتناقص حرارة الإمتزاز عادة مع تزايد كمية الإمتزاز كما فى الشكل (6) ، ويعزى تناقص حرارة الإمتزاز على هذا النحو إلى عدم تجانس سطح الإمتزاز . فهناك مواقع فعالة ترتبط بحرارة إمتزاز عالية ومواقع أخرى أقل فعالية وتمتاز بحرارة إمتزاز أقل . يضاف إلى هذا العامل عامل التنافر الذى ينشأ بين الدقائق الممتزة ويزداد هذا التنافر مع تزايد كمية الإمتزاز نتيجة لاقتراب الدقائق الممتزة من بعضها البعض . ويمكن تقدير حرارة الإمتزاز حسابياً بالنسبة للإمتزاز الذى يشتمل على تكوين روابط

أيونية أو روابط تساهمية بين الدقائق المتزة و سطح الإمتزاز . ويمكن مقارنة القيم الحسابية مع القيم العملية بالنسبة للتغطية ( $\theta$ ) الصغيرة القريبة من الصفر ، حيث يفترض عندئذ عدم وجود تفاعل بين الدقائق المتزة .

ويمكن تصور تكوين رابطة أيونية فى عملية الإمتزاز بخطوتين - الخطوة الأولى تشتمل على انتقال إلكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح ، ومن ثم يقترب الأيون الغازى من ذرة السطح المتأينة حتى تكون المسافة بينهما مساوية للمسافة المتوازنة للزوج الأيونى المستقر . ويشتمل انتقال الإلكترون من جزيئية الغاز إلى ذرة السطح على اكتساب طاقة مقدارها  $(e_0 \phi - e_0 I)$  حيث  $e_0 \phi$  يعبر عن دالة الشغل و  $e_0 I$  جهد التأين (Ionization Potential) . وتبلغ طاقة التجاذب اللازمة لتقريب الأيونين إلى المسافة المتوازنة  $r_0$  المقدار  $e_0^2 / 4 r_0$  . وتكون حرارة الإمتزاز ( $q_0$ ) عندئذ مساوية إلى :

$$q_0 = N (e_0 \phi - e_0 I + \frac{e_0^2}{4 r_0}) \quad (33)$$

حيث  $N$  = عدد أفوجاڤرو



الشكل (٦) تأثير درجة الحرارة على العلاقة بين الحرارة التفاضلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل

ولا يمكن الحصول على نتائج معقولة باستخدام المعادلة (33) في حالة إمتزاز بعض الغازات كالهيدروجين والأكسجين على السطوح الفلزية . ولذا يلزم اعتبار الروابط المتكونة في هذه الحالات على أنها روابط تساهمية . ويمكن توضيح الصورة بدلالة إمتزاز غاز الهيدروجين  $H_2$  على سطح فلز مثل Me كما في :



والمعادلة هذه لا تصور بصورة دقيقة الحالة التي نحن بصدددها لأن الإمتزاز الكيميائي لا يشتمل عملياً على كسر الرابطة بين الذرات الفلزية (Me - Me) أثناء عملية الإمتزاز . ويعبر عن حرارة الإمتزاز بافتراض تكوين الرابطة التساهمية عند الإمتزاز وفق المعادلة :

$$q_0 = 2 E_{Me-H} - E_{H-H} \quad (34)$$

حيث  $E_{H-H}$  و  $E_{Me-H}$  تمثلان طاقة الرابطة بالنسبة للهيدروجين المتمز وللهيدروجين الغازي على التوالي . والصعوبة التي تواجهنا لحساب حرارة الإمتزاز  $q_0$  تكمن في معرفة قيمة المقدار  $E_{Me-H}$  . وقد جرت العادة على حساب  $E_{Me-H}$  من علاقة بولنج (Pauling Relationship) كما في :

$$E_{Me-H} = \frac{1}{2} (E_{Me-Me} + E_{H-H}) + 23.06 (X_{Me} - X_H)^2 \quad (35)$$

والمقدار الأخير  $23.06 (X_{Me} - X_H)^2$  يشتمل على السالبية الكهربائية (Electronegativity) . ويستحصل على قيمة المقدار  $E_{Me-Me}$  من حرارة تصعيد الفلز  $U_{aub.}$  من العلاقة :

$$E_{M-Me} = \frac{2}{12} U_{sub.} \quad (36)$$

والمعادلة (36) موضوعة بالنسبة للفلز الذي يمتاز بهيكل بلوري من النوع المكعب المركزي الوجه (Face Centered Cubic) حيث تكون الذرة الواحدة محاطة بإثنى عشر (12) ذرة مجاورة . ويمكن الحصول من المعادلتين (34) و (35) على المعادلة :

$$q_0 = E_{Me-Me} + 46.12 (X_{Me} - X_H)^2 \quad (37)$$

وقد استخدمت طريقتان للحصول على الفرق في السالبية الكهربائية  $(X_{Me} - X_H)$  .  
( ١ ) بواسطة العزم القطبي M للرابطة Me - H . ويمكن حساب M من قياسات جهد السطح ولو أن الطريقة ليست سهلة لأن هناك صعوبات مختلفة بخصوص تقدير M .

( ٢ ) من قيمة دالة الشغل وباستخدام العلاقة  $X_{Me} = 0.355 e_0 \phi$  لحساب السالبية الكهربائية للفلز بينما يمكن الحصول على قيمة  $X_H$  من المراجع .

أسئلة عامة



## أسئلة عامة

- ١ - ما هي أنواع العوامل الحفازة ، وما هي الأسس التي يقوم عليها انعوامل الحفازة ، وما هي العوامل التي تؤثر في فاعلية العامل الحافز ؟
- ٢ - ما هي أهم الخطوات التي يمكن إتباعها في تحضير العوامل الحفازة ؟
- ٣ - وضح كيف تتحول مستويات الطاقة الذرية لفلز ما إلى حزم طاقة في حالة الفلز الصلب ؟
- ٤ - اشرح أهمية حزم الطاقة في تقسيم المواد إلى موصلات وعوازل وأشباه موصلات ؟
- ٥ - اشرح أنواع العيوب البللورية ، وبين أهميتها في النشاط الحفزي للعوامل الحفازة ؟
- ٦ - وضح كيف يمكنك التفرقة بين المادة المرفقة والعامل الحافز العادي ؟
- ٧ - بين بالشرح الفروق بين التسمم والإعاقة والإتساخ . ثم وضح كيف يمكن التخلص من سلبات هذه الظواهر في التفاعل الكيميائي ؟
- ٨ - بين أوجه الشبه والاختلاف بين المرقى والحامل ؟
- ٩ - اشرح العلاقة بين النشاط الحفزي وسيكانيكية التفاعل الكيميائي الغير متجانس ؟
- ١٠ - وضح الفرق بين حركية التفاعل الحفزي الغير متجانس والتفاعل الحفزي المتجانس ؟
- ١١ - تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الإمتزاز ؟
- ١٢ - بين بالشرح والرسم أنواع الإمتزاز ؟
- ١٣ - أذكر الفرق بين الإمتزاز الفيزيائي والكيميائي ؟
- ١٤ - اشرح كل من الإمتزاز الموقعي والإمتزاز غير الموقعي ؟
- ١٥ - وضح الفرق بين الإمتصاص والإمتزاز ؟
- ١٦ - اكتب مذكرات وافية عن :  
( أ ) طاقات الإمتزاز .  
( ب ) حركيات الإمتزاز والإبتزاز .
- ١٧ - تكلم عن قياسات الإمتزاز والإبتزاز والإمتصاص ؟

- ١٨- اشرح العلاقة بين الإمتزاز والاندماج ؟
- ١٩- تكلم بالتفصيل عن ظاهرة الشد السطحي ؟ وبين كيف يمكن تعريف الشد السطحي بدلالة الطاقة لوحدة مساحة السطح ؟
- ٢٠- بين مع الرسم والمعادلات الخاصية الشعرية ؟
- ٢١- وضح باختصار تأثير درجة الحرارة على الشد السطحي ؟
- ٢٢- تكلم عن ضغط الغشاء والقوانين الغازية ؟
- ٢٣- وضح رياضياً بالمعادلات معنى ايزوثيرمات الإمتزاز ؟
- ٢٤- اكتب مذكرات والفية عن حرارة الإمتزاز ؟
- ٢٥- اشرح مع الرسم منحنيات تأثير درجة الحرارة على العلاقة التفصيلية للإمتزاز والتغطية بالنسبة لإمتزاز الهيدروجين على رقوق النيكل ؟



## المراجع



## المراجع

### المراجع العربية :

- ١ - الكيمياء الفيزيائية ، ف. كيريف ، دار مير للطباعة والنشر ، ١٩٨٠ .
- ٢ - كيمياء السطح والعوامل المساعدة ، أ.د. جلال محمد صالح ، جامعة دمشق ١٩٨٠ .
- ٣ - الكيمياء الفيزيائية : جوردن بارو ، الدار الدولية للنشر والتوزيع ، دار ماكجروهيل للنشر ١٩٩٠ .
- ٤ - الكيمياء الحركية والكهربية : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، دار النشر للجامعات ٢٠٠٣ .
- ٥ - أسس الكيمياء الفيزيائية : أ.د. محمد مجدى عبد الله واصل ، (تحت الطبع) .

### المراجع الأجنبية :

1. G. C. Bond, "Catalysis by Metals" Academic Press, New York, 1962.
2. T. B. Grimley, "Chemisorption" edited by W. F. Garner, Butterworths, London 1957.
3. T. I. Taylar, "Catalysis" edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1957.
4. G. A. Somerjei, "Principles of surface chemistry" Prentice-Hall, Engkewood cliffs, New Jersey, 1972.
5. K. J. Laidler, "Catalysis" edited by P. H. Emmet Rwdinhold, New York, 1954.
6. P. H. Emmett, "Catalysis" Redinhold, New York, 1954.
7. H. Pines and J. Manassen, "Advances in Catalysis", 1966.
8. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of surfaces" John wiley and sons, New York, 1976.
9. A. I. N. Keulemans and G. C. A. Schuit, "The Mechanism of Heterogeneous Catalysis" Elsevier, Amsterdam, 1960.

10. P. G. Ashmore, "Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions" Butterworths, London, 1963.
11. G. Wedler, "Chemisorption; An Experimental Approach", Butterworths, London, 1976.
12. H. Moesta, "Chemisorption and Ionization in Metal-Metal Systems" Springer-Verlag, Berlin, 1968.
13. D. M. Young and A. D. Crowell, "Physical Adsorption of Gases", Butterworths, London, 1962.
14. J. H. de Boer, "The Dynamical Character of Adsorption" Oxford Univ, Press, 1953.
15. S. Ross and J. P. Oliver, "On Physical Adsorption Interference". New York, 1964.
16. R. H. Griffith and J. D. F. Marsh, "Contact Catalysis" Oxford Univ, Press, 1957.
17. N. Taylor and R. Creasy, "Adsorption Desorption Phenomena" Academic Press, London, 1972.
18. S. Glasstone and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry" MacMillan & Co. Ltd, 1962.
19. G. M. Barrow, "Physical Chemistry" McGraw-Hill Co, 1973.
20. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces" John Wiley & Sons, 1976.
21. P. A. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford Univ, Press, Oxford, 1978.

# المصطلحات العلمية



## المصطلحات العلمية

Promiter	مرفى	Activated Complex	معقد منشط
Retardation	إعاقة	Active Centers	مراكز فعالة
Swmi-Conductor	شبه موصل	Carrier	حامل
Sintering	تلبد	Catalyst	عامل حفز
Support	سند	Catalyst Compound	عامل حافز مركب
Supported	مسند	Catalyst Metal	عامل حافز فلزي
Vacaneies	فراغات	Compensation effect	تأثير التعويض
Absorption	إمتصاص	Conductar	موصل
Absorbate	ممتز	Corner atoms	ذرات الأركان
Absorbent	إمتزاز	Cracking	تكسير
Localized	موقعى	Cracks	شقوق
Chemisorption	إبتزاز كيميائى	Crystal defect	عيب بللورى
Coverage	تغطية	Dislocation	انخلاع
Crystal	بلورة	Dislocation edge	انخلاع حافة
Defect	عيب	Dislocation Screw	انخلاع لولبى
	فواصل الحبيبات البللورية	Electron Diffraction	حيود الإلكترون
Crystal Grain Boundaries		Energy Bands	حزمة الطاقة
Desorption	إبتزاز	Fouling	اتساخ
Desorption Coefficient	معامل إمتزاز	Frequency factor	عامل التردد
Dispersion Forces	قوى التشتت	Impusity Levels	مستويات الشوائب
Energy Barrier	حاجز الطاقة	Isulator	عازل
Flow System	نظام إنسياب	Interstitial	بينى
Gauge	مقياس	Poisoning	تسمم
Gauge ionization	مقياس التأين	Pores	مسامات
Ground state	حالة الأساس	Positive Holes	ثقوب موجبة
Heat Content	محتوى حرارى	Preferential Adsorption	إمتزاز مفصل

Non-Polar	غير قطبي	Heterogeneous	غير متجانس
Pump	مضخة	Homogeneous	متجانس
Resonance	رنين	Incorporation	إندماج
Sticking Probability	احتمالية الالتزاق	Isobar	علاقة تساوى الضغط - ايزوبار
Surface free energy	الطاقة الحرة للسطح	Isochore	علاقة تساوى الإمتزاز - ايزوكور
Valancy Forces	قوى التكافؤ	Isostere	علاقة تساوى الحرارة - ايزوثيرم
Calorimeter	مسعر	Mean Free Path	معدل المسار الحر
Electronegativity	السالبية الكهربية	Metal Films	رقوق فلزية
Isotherm	ايزوثيرم	Mobility	انتقالية
		Moment of Inertia	عزم القصور الذاتي



الملاحق



جدول رقم (١)

تصنيف الفلزات وأشباه الفلزات على أساس قدرتها  
على امتزاز بعض الغازات من تجارب ترابنال Trapnall

المجموعة	الفلزات	الفلزات						
		N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
A	Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, HF, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Re	A	A	A	A	A	A	A
B <sub>1</sub>	Ni, Co	NA	A	A	A	A	A	A
B <sub>2</sub>	Pd, Rh, Ir, Pt	NA	NA	A	A	A	A	A
C	Mn, Al, Au, Cu	NA	NA	NA	A	A	A	A
D	.K	NA	NA	NA	NA	NA	A	A
E	Ag, Mg, Cd, Zn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	A
F	Te, Se	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

حيث :

A : يعنى أن الغاز يعانى إمتزازاً على سطح العنصر الفلزي .

NA : يشير إلى عدم إمكان تحقق الإمتزاز .

المجموعة : يقصد بها الفلزات المدرجة تحت حقل « الفلزات » والتي تبدى ظاهرة

الإمتزاز أو عدم الإمتزاز .

جدول رقم (٢)

بعض الخواص الطبيعية للفلزات في السلاسل الثلاث الطويلة من  
الجدول الدوري - تجد التفاصيل عن الرموز والوحدات الخاصة بها بعد  
الجدول مباشرة .

فلزات السلسلة الطويلة

M	l	r	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	L <sub>s</sub>	$\phi$	d	p	E°	x
K	b.c.c.	2.31	63	760	21.5	2.15	0.86	6.6	-2.92	+0.52
Ca	f.c.c.	1.96	850	1440	46	2.76	1.55	4.24	-2.84	+1.10
Sc	c.p.h.	1.66	1400	3900	93	3.3	-	-	-	-
Ti	c.p.h.	1.46	1660	3535	112	3.95	4.51	47.8	-1.75	+1.25
V	b.c.c.	1.31	1900	3000	121	4.12	6.11	24.8	-1.5	+1.4
Cr	b.c.c.	1.25	1550	2482	94	4.58	7.14	13.0	-0.71	+3.08
Mn	A 6	10.29	1245	2097	68	3.83	7.44	-	-1.05	+11.8
Fe	b.c.c.	1.24	1540	2735	99	4.48	7.87	10	-0.44	-
Co	f.c.c.	1.25	1493	3550	102	4.41	8.90	5.67	-0.27	-
Ni	f.c.c.	1.24	1455	2732	101	4.50	8.90	7.8	-0.23	-
Cu	f.c.c.	1.27	1083	2595	81	4.64	8.96	1.72	+0.34	-0.09
Zn	c.p.h.	1.33	419	906	30	3.66	7.14	5.8	-0.76	-0.16
Ga	A 11	1.33	29.7	1983	66	3.80	5.97	56.8	-0.52	-0.24

(تابع) جدول رقم (٢)  
فلزات السلسلة الثانية

M	l	r	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	L <sub>s</sub>	φ	d	p	E°	x
Nb	b.c.c.	2.43	39	679	20.5	2.13	1.53	12.0	-2.98	+0.21
Sr	f.c.c.	2.15	770	1380	39.2	2.35	2.6	23	-2.89	-0.20
Y	c.p.h.	1.80	1452	4100	103	3.3	4.34	-	-	+5.3
<u>Zr</u>	c.p.h.	1.58	1852	5000	142	3.60	6.55	45	-	+1.28
Nb	b.c.c.	1.43	2468	3300	185	3.99	8.57	13.2	-	+1.5
Mo	b.c.c.	1.36	2622	4800	155	4.48	10.2	5.78	-0.2	+0.04
Tc	c.p.h.	1.36	2140	-	140	4.4	11.50	-	-	+6.3
Ru	c.p.h.	1.62	2400	4900	160	4.52	11.90	7.4	-	+0.50
Rh	f.c.c.	1.34	1966	4500	138	4.65	12.44	4.51	+0.6	+1.11
Pd	f.c.c.	1.37	1554	3980	91	4.49	12.02	10.8	+0.83	+5.4
Ag	f.c.c.	1.44	960	2212	68	4.44	10.49	1.59	+0.80	-0.20
Cd	c.p.h.	1.48	321	767	26.5	4.00	8.65	6.83	-0.40	-0.18
In	A 6	1.62	156	2000	58	-	7.31	9	-0.34	-0.11
<u>Sn</u>	A 5	1.50	232	2337	70	4.09	7.3	11.5	-0.14	-0.25

(تابع) جدول رقم (٢)  
فلزات السلسلة الثالثة

M	l	r	T <sub>m</sub>	T <sub>b</sub>	L <sub>s</sub>	φ	d	p	E°	x
Cs	b.c.c.	2.26	30	690	18.8	1.89	1.90	19.0	-2.92	-0.22
Ba	b.c.c.	2.27	710	1500	42	2.28	305	60	-2.92	+0.9
La	c.p.h.	1.86	835	4242	93	3.3	6.2	-	-2.4	-
Hf	c.p.h.	1.57	2130	5400	170	3.53	13.36	32.4	-	-
Ta	b.c.c.	1.43	2996	5300	185	3.96	16.6	12.4	-	+0.87
W	b.c.c.	1.37	3410	5900	202	4.56	19.3	5.48	-	+0.28
Re	c.p.h.	1.37	3167	5900	189	4.74	21.4	21	-	+0.37
Os	c.p.h.	1.33	3045	5500	174	4.55	22.48	9.5	-	+0.05
Ir	f.c.c.	1.35	2454	5300	165	4.57	22.5	4.9	+1.0	+0.15
Pt	f.c.c.	1.38	1773	4530	135	4.52	21.45	10.6	+1.2	+1.10
Au	f.c.c.	1.44	1063	2966	84	4.46	19.3	2.44	+1.42	-0.15
Hg	A 10	1.50	-39	357	14.5	4.52	13.55	96	+0.80	-0.17
Tl	c.p.h.	1.70	303	1457	43	3.84	11.85	18	-0.33	-0.24
Pb	f.c.c.	1.75	327	1750	46.3	3.94	11.3	22	-0.13	-0.12

M = رمز الفلز ، والخط أسفل الرمز يدل علي وجود صور ثابتة ومستقرة للعنصر .

l = يبين التركيب الطبيعي للشبكة حسب درجة الحرارة والضغط :

f.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الوجه ، c.p.h. يرمز إلي مجسم

سداسي ، b.c.c. يدل علي تركيب مكعب مركزي الجسم ، A 5 مجسم رباعي

مركزي الجسم ، A 6 مجسم رباعي مركزي الوجه ، A 10 معيني ، A 11

مكعب مركزي الجسم مشوه .

r = نصف القطر الذري بالأنجستروم T<sub>m</sub> = درجة الإنصهار

T<sub>b</sub> = درجة الغليان L<sub>s</sub> = حرارة التصعيد الكافية

φ = دالة الشغل بالإلكترونى فولت d = الكثافة بالجرام / سم<sup>3</sup>

ρ = المقاومة النوعية E° = جهد القطب القياسى بالفولت

x = القابلية المغناطيسية للفلز × 10<sup>6</sup>

جدول رقم (٢)

قيم السالبية الكهربية للعناصر على قياس بولنك

العنصر	السالبية الكهربية	العنصر	السالبية الكهربية	العنصر	السالبية الكهربية
H	2.20	U	1.38	Ti	2.04
Li	0.98	Mn	1.55	Er	1.24
Na	0.93	Sm	1.17	C	2.55
K	0.82	Np	1.36	Si	1.90
Rb	0.82	Fe	1.83	Ge	2.01
Cs	0.97	Rh	2.28	Sn	1.96
Be	1.57	Ir	2.20	Pb	2.33
Mg	1.31	Gd	1.20	Th	1.25
Ca	1.00	Co	1.91	N	3.04
Sr	0.95	Ni	1.90	P	2.19
Ba	0.89	Pd	2.20	As	2.18
So	1.39	Pt	2.28	Sb	2.05
Y	1.22	Cu	1.65	Bi	2.02
La	1.10	Ag	1.97	Yb	-
Ce	1.12	Au	2.54	O	3.44
Ti	1.54	Dy	1.22	S	2.58
Zr	1.53	Zn	1.81	Se	2.55
Hf	-	Cd	1.69	Te	-
Pr	1.13	Hg	2.00	Lu	1.27
V	1.63	Ho	1.23	F	2.98
Nd	1.14	B	2.04	Cl	3.16
Cr	1.66	Al	1.61	Br	2.96
Mo	2.16	Ga	2.01	I	2.66
W	2.36	In	1.78		

جدول رقم (٤)  
خواص بعض الروابط الكيميائية

معدل البعد بين الذرتين $r_o$	البعد بين الذرتين $r_e$ (الأنجستروم)	طاقة الرابطة (كيلوسعر) E	طاقة التفكك (كيلوسعر) D	الرابطة
0.7509	0.7417	104.18	103.24	H-H
1.130	1.120	81	80	C-H
-	-	-	124	CH-H
-	-	98.4	88	CH <sub>2</sub> -H
1.093	-	99.3	101	CH <sub>3</sub> -H
1.08	-	98.7	-	C-H
1.060	1.064	-	<121	HC $\equiv$ C-H
1.080	-	-	102	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H
1.059	1.066	-	114	H-CN
-	-	-	28	H-CO
-	-	-	76	H-CHO
1.073	-	-	90	CCl <sub>3</sub> -H
1.048	1.038	-	85	NH
1.014	-	93.4	102	NH <sub>2</sub> -H
0.980	0.971	-	101.5	OH
0.957	0.958	110.6	117.5	HO-H
1.010	-	-	90	H-OOH
0.926	0.917	135	134	HF
1.901	1.887	-	47	NaH
1.658	1.646	-	67	AlH
1.480	-	76	-	Si-H (in SiH <sub>4</sub> )
1.419	-	77	-	P-H (in PH <sub>3</sub> )
1.334	-	83	90	H-SH
1.35	1.34	-	66-93	SH
1.284	1.275	103.1	102.2	HCl
1.486	1.475	-	60	Ni-H

ثنائي الذرة

عام



(تابع) جدول رقم (٤)

$r_o$	$r_e$	E	D	الرابطة
1.475	1.463	-	66	CuH
1.610	1.595	-	19.6	ZnH
1.523	-	59	-	As-H (in AsH <sub>3</sub> )
1.471	-	66	-	Se-H (in H <sub>2</sub> Se)
1.423	1.414	87.4	86.5	HBr
1.626	1.617	-	58	AgH
1.535	1.524	-	72	AuH
1.766	1.740	-	8.6	HgH
1.852	1.839	-	42	PbH
1.315	1.312	-	150	C-C (in C <sub>2</sub> )
1.54	-	82.6	-	C - C (عام)
1.30	-	145.8	-	C = C (عام)
1.21	-	199.6	-	C $\equiv$ C (عام)
1.207	1.201	194.3	230	HC $\equiv$ VH
1.359	-	142.9	125	H <sub>2</sub> C = CH <sub>2</sub>
-	1.543	-	83	H <sub>3</sub> C - CH <sub>3</sub>
1.131	1.128	-	255.8	CO
1.163	1.162	192	127	O = CO
-	-	85.5	-	C - O (عام)
1.22	-	176	-	C = O (الديهايد)
1.21	-	179	-	C = O (كيتون)
1.21	-	166	-	H <sub>2</sub> C = O
-	1.41	-	90	HCO - OH
1.43	-	80.2	90	CH <sub>3</sub> - OH
1.43	-	-	90	CH <sub>3</sub> CO - OH
-	-	83.5	90	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - OH
1.537	1.534	-	166	CS
-	-	65	-	C - S (عام)

(تابع) جدول رقم (٤)

$r_o$	$r_e$	E	D	الرابطة
1.554	-	128	-	C = S (in CS <sub>2</sub> )
1.82	-	-	70	CH <sub>3</sub> - SH
1.81	-	65	69	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - SH
1.82	-	65	73	CH <sub>3</sub> - SCH <sub>3</sub>
-	-	125	-	OC = S
1.76	-	81	-	O - Cl (in CCl <sub>4</sub> )
1.761	-	78.2	80	CH <sub>3</sub> - Cl
1.21	-	-	72	O - NO
-	-	48	-	H <sub>2</sub> N - OH
-	-	53	-	NO (في النترات والنتريت)
-	-	145	-	N = O (نتريت)
1.211	1.207	119.1	117.96	O = O (in O <sub>2</sub> )
1.48	-	35	50	HO - OH
-	1.610	-	138	AlO
1.43	-	119	-	S = O (SO <sub>2</sub> )
1.43	-	104	-	S = O (SO <sub>3</sub> )
-	-	-	92	Fe O
-	-	-	<99	NiO
-	-	-	113	CuO
-	-	-	<92	ZnO
-	-	-	32	AgO
-	-	-	94	PbO
-	1.922	-	98	ZnS
2.399	-	-	78	PbS
-	-	-	69	FeCl
-	-	95	-	Fe - Cl (Fe Cl <sub>2</sub> )
-	-	81	-	Fe - Cl (Fe Cl <sub>3</sub> )
-	-	-	115	NiCl
-	-	-	88	CuCl
-	-	-	72	AgCl

جدول رقم (٥)  
وحدات النظام الدولي

الكمية	اسم الوحدة	اسم الوحدة
البعد	متر	m
الكتلة	كيلوجرام	kg
الزمن	ثانية	s
التيار الكهربائي	أمبير	A
درجة الحرارة	درجة كلفن	K
كمية المادة	مول	mol
المساحة	متر مربع	m <sup>2</sup>
الحجم	متر مكعب	m <sup>3</sup>
الكثافة	كيلوجرام للمتر المكعب	kg m <sup>-3</sup>
السرعة	متر في الثانية	ms <sup>-1</sup>
التعجيل	متر لمربع الثانية	ms <sup>-2</sup>
القوة	نيوتن	N = kg ms <sup>-2</sup> = Jm <sup>-1</sup>
الضغط	نيوتن للمتر المربع	Nm <sup>-2</sup>
الطاقة	جول (J)	J = kg m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> = Nm
القدرة	واط (W)	kg m <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> = J s <sup>-1</sup>
الشحنة الكهربائية	كولوم (C)	C = As
فرق الجهد الكهربائي	فولت (V)	V = kgm <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup> = JA <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
شدة المجال الكهربائي	فولت للمتر	Vm <sup>-1</sup>
المقاومة الكهربائية	أوم (Ω)	Ω = kgm <sup>2</sup> s <sup>-3</sup> A <sup>-2</sup> = VA <sup>-1</sup>
التسعة الكهربائية	فاراد (F)	F = A <sup>2</sup> s <sup>4</sup> kg <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> = AsV <sup>-1</sup>

جدول رقم (٦)  
وحدات لا تدخل ضمن وحدات النظام الدولي

الكمية	الاسم	الكمية المكافئة في وحدات النظام الدولي
البعد	انكستروم ( $\text{\AA}$ )	$10^{-10} \text{ m}$
	انغ (in)	0.0254 m
	قدم (ft)	0.3048 m
	ميل	1.609 m
الحجم	لتر	$10^{-3} \text{ m}^3$
الكتلة	الباوند (lb)	0.45359 kg
القوة	الداين (dyn)	$10^{-5} \text{ N}$
	الباوندال	0.138255 N
الضغط	الجو (atm)	101.325 $\text{Nm}^{-2}$
	تور (mmHg)	133.322 $\text{Nm}^{-2}$
	بار	$10^5 \text{ Nm}^{-2}$
الطاقة	ارك	$10^{-7} \text{ J}$
	السعر (cal)	4.1840 J
	الكترن فولت (eV)	$0.16021 \times 10^{-18} \text{ J}$
القدرة	قوة الحصان (hp)	745.700 W
اللزوجة	بوينز ( $\eta$ )	$10^{-1} \text{ kgm}^{-1} \text{ s}^{-1}$
عزم ثنائي القطب	ديباي	$3.338 \times 10^{-30} \text{ mC}$

جدول رقم (٧)

الكسور والمضاعفات المستعملة مع وحدات النظام الدولي

الاسم	الرمز	القيمة
تيرا	T	$10^{12}$
كوكا	G	$10^9$
ميكا	M	$10^6$
كيلو	k	$10^3$
دسي	d	$10^{-1}$
سنتي	c	$10^{-2}$
ميللي	m	$10^{-3}$
مايكرو	$\mu$	$10^{-6}$
نانو	n	$10^{-9}$
بيكو	p	$10^{-12}$

جدول رقم (٨)

عوامل التحويل

المقدار	المكافئ في وحدات SI
(1) انكستروم	$10^{-10} \text{ m}$
(1) لتر	$10^{-3} \text{ m}^3$
(1) جر	$101,325 \text{ Nm}^{-2}$
(1) أرك	$10^{-7} \text{ J}$
(1) سعر	$4.1840 \text{ J}$
(1) الكترون فولت	$0.16021 \times 10^{-18} \text{ J}$

جدول رقم (٩)  
بعض الثوابت الفيزيائية

القيمة	الرمز	الكمية
$2.997 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$	$c$	سرعة الضوء
$1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$	$e$	شحنة الإلكترون
$6.62620 \times 10^{-34} \text{ JS}$	$h$	ثابت بلانك
$6.02217 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	$N$	عدد أفوجادرو
$9.10956 \times 10^{-31} \text{ kg}$	$m$	كتلة الإلكترون عند السكون
$1.66053 \times 10^{-27} \text{ kg}$	$m_p$	كتلة البروتون عند السكون
$9.64867 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$	$F$	ثابت فراداي
$5.291772 \times 10^{-11} \text{ m}$	$a_0$	نصف قطر بوهر
$8.3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$R$	ثابت الغاز
$1.3806 \times 10^{-23} \text{ J deg}^{-1}$	$k$	ثابت بولتزمان
$101.325 \text{ Nm}^{-2}$	$1 \text{ atm}$	الضغط الجوى

# منتدى سور الأزبكية

---

WWW.BOOKS4ALL.NET

***<https://twitter.com/SourAlAzbakya>***

***<https://www.facebook.com/books4all.net>***